UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
FACULTÉ DES SCIENCES

Action du sodium sur les dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes et des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

par

André Stoll
ingénieur-chimiste

LA HAYE
imp. C. Vriens
1960

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
FACULTÉ DES SCIENCES

Action du sodium sur les dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes et des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

par

André Stoll
ingénieur-chimiste

LA HAYE
imp. C. Vriens
1960

IMPRIMATUR

UNIVERSITE DE LAUSANNE

Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de M M les professeurs R. Jaunin, directeur de thèse, H. Goldstein et H. Badoux, doyen, le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de Monsieur André STOLL, intitulée

"ACTION DU SODIUM SUR LES DIANILES DES POLYMÉTHYLÈNEDIOXY 3, 3' DIBENZALDÉHYDES ET DES POLYMÉTHYLÈNE-4, 4' DIBENZALDÉHYDES "

Lausanne, le 25 juin 1960.

Le doyen de la Faculté des Sciences:

H. Badoux

A mes parents

A ma femme

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne, d'avril 1957 à mai 1960.

Je remercie vivement mon Directeur de thèse, Monsieur le Dr R. Jaunin, Professeur associé, pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur H. Goldstein pour la bienveillance avec laquelle il s'est toujours intéressé à mes travaux.

Je remercie en outre sincèrement Monsieur le Professeur G. Brunisholz, pour l'aide qu'il m'a accordée et spécialement en ce qui concerne la mise au point de l'appareil à chromatographie par gradient de pouvoir éluant.

I N T R O D U C T I O N

Lorsque Ruzicka[1] et ses collaborateurs entreprirent en 1926 les premières synthèses de cétones macrocycliques, il était difficile de prévoir que ces produits seraient un jour aisément accessibles. Cependant, une quinzaine d'années plus tard, la méthode de Hansley - Prelog - Stoll[2], faisant usage de la condensation acyloïnique, permit d'obtenir ces composés avec de bons rendements.

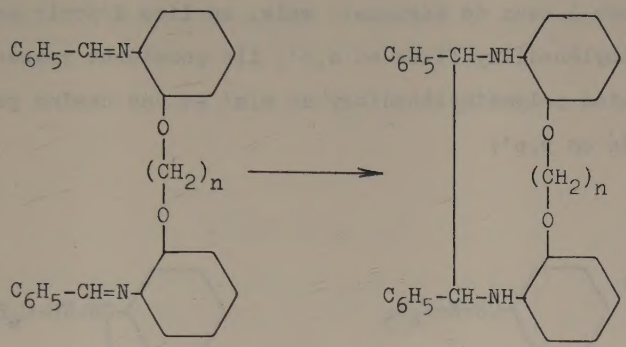
Depuis quelques années, le Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne étudie un nouveau mode d'obtention de composés mycrocycliques, présentant une certaine analogie avec la condensation acyloïnique : un dianile est traité sous "haute dilution" par le sodium métallique dans un solvant indifférent.

Un premier travail, effectué par Holl[3], a permis d'obtenir des macrocycles à 12, 13, 14, 15 et 16 chaînons :

1) L.Ruzicka, M.Stoll & H.Schinz, Helv. 9 249 (1926).

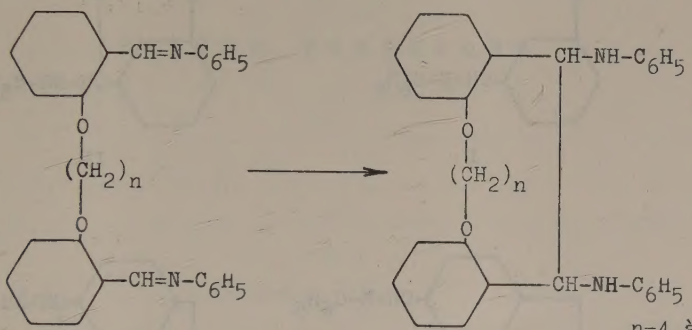
2) L.Hansley, USA Pat.2228268(1941); Chem.Zbl.(1941) II 1449; V.Prelog, L.Frenkiel, M.Kobelt & P.Barman, Helv.30 1741, (1947); M.Stoll & J.Hulstkamp,Helv. 30 1815 (1947); M.Stoll, J.Hulstkamp & A.Rouvé, Helv. 31 544 (1948).

3) R.Holl, Etude d'un nouveau mode d'obtention de composés macrocycliques, Thèse Lausanne (1956); voir aussi R.Jaunin & R.Holl, Helv.41 1783 (1958).



n=2 à 6

Puis Magnenat[4] a préparé d'autres composés cycliques à 12, 13, 14 et 15 chaînons :



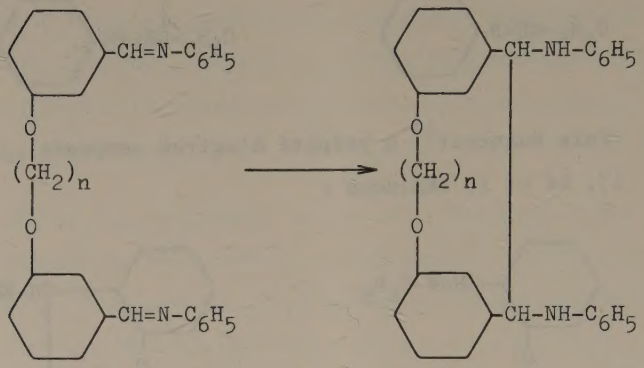
n=4 à 7

Bien que cette méthode ait donné des résultats encourageants, les rendements sont généralement faibles et loin d'atteindre ceux de la condensation acyloïnique.

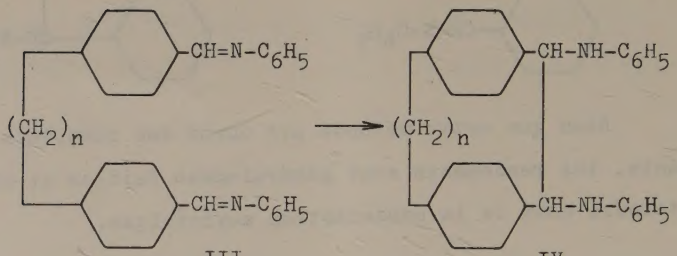
Dans le présent travail, nous avons étudié l'action du sodium sur les dianiles I et III en vue d'obtenir les composés macrocycliques II et IV; ces composés cycliques sont

4) J-P.Magnenat, Synthèse de composés macrocycliques à partir des dianiles des polyméthylènedioxy-2,2'-dibenzaldéhydes, Thèse, Lausanne 1958; voir aussi R.Jaunin & J-P.Magnenat, Helv. 42 328 (1959).

analogues à ceux de Magnenat mais, au lieu d'avoir une chaîne polyméthylènedioxy fixée en o,o', ils possèdent respectivement une chaîne polyméthylènedioxy en m,m' et une chaîne purement carbonée en p,p':



I II



III IV

Nos essais n'ont pas abouti à la formation de composés macrocycliques dans la première série; en revanche, dans la seconde série, nous avons réussi à isoler, avec un faible rendement, des composés macrocycliques IV dans les cas où n=6,8 et 9.

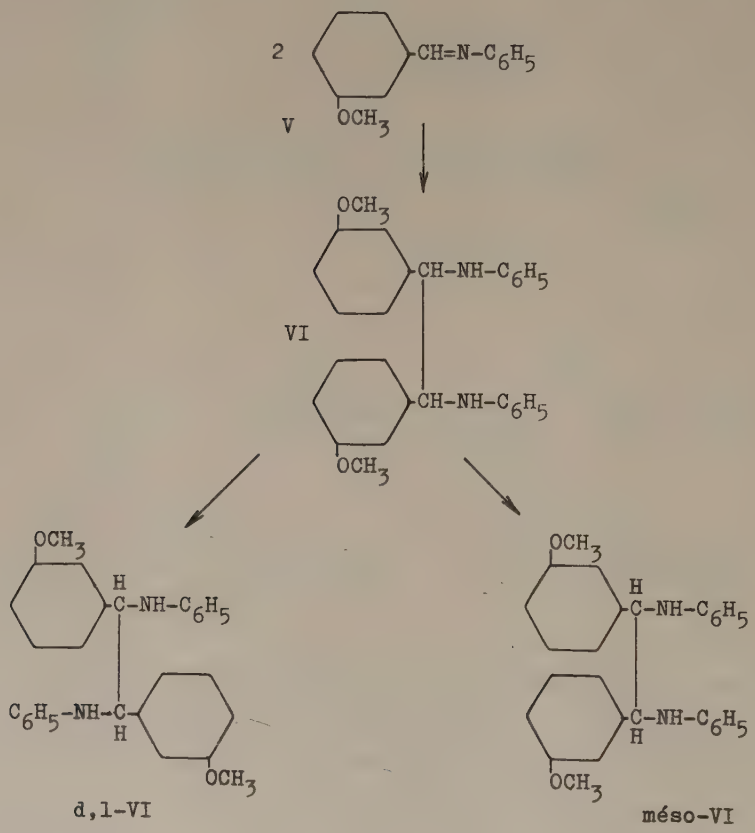
PARTIE THEORIQUE

A) ACTION DU SODIUM SUR LES DIANILES DES POLYMETHYLENEDIOXY-3,3'

DIBENZALDEHYDES

Réaction modèle :

Action du sodium sur la N-(m-méthoxybenzylidène) aniline (V)



Avant de tenter de cycliser les dianiles I sous l'action du sodium, nous avons étudié, comme réaction modèle, l'action du même métal sur la N-(m-méthoxybenzylidène) aniline[5] (V). Ayant ainsi obtenu, avec un rendement presque quantitatif, le dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (VI), nous en déduisons que le groupe méthoxyle en position méta ne doit pas exercer une action électronique défavorable sur le cours de la réaction; il devrait en être de même pour la chaîne polyméthylènedioxy dans les dianiles I, mais dans ce cas il faut encore faire intervenir des facteurs stériques qui sont difficiles à préciser. Relevons également le fait que nous avons effectué cette réaction modèle en solution concentrée dans l'éther éthylique, alors que les réactions de cyclisation ont été faites sous "haute dilution" et dans le toluène ou l'éther n-butylique; nous pensions que si l'anile V réagissait dans l'éther éthylique, le dianile I réagirait à plus forte raison dans un solvant à point d'ébullition plus élevé.

En considérant la formule VI, on constate que le dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane possède deux atomes de carbone asymétriques porteurs de substituants identiques. Nous pouvions donc nous attendre à la formation de deux diastéréoisomères, soit un racémique et un méso. Nous avons effectivement obtenu un mélange de ces deux isomères que nous

5) Préparée à partir du m-méthoxybenzaldéhyde et de l'aniline d'après M.Freund & F.Becker, Ber.deutsch.chem.Ges.36 1538 (1903).
Pour la préparation de la m-méthoxybenzaldéhyde, voir R.N. Icke, C.E.Redemann, B.B.Wisegarver & G.A.Alles, Org. Syntheses, Coll.Vol.III 565 (1955).

avons pu séparer l'un sous forme de chlorhydrate et l'autre, pratiquement neutre, sous forme de complexe avec la diméthylformamide; le premier fond à 117,5°, le second à 122,5°.

Plusieurs critères permettent de distinguer le racémique du méso : 1°. on sait que, dans la série des dérivés du diphényl-1,2 éthane, le racémique (qui n'a pas de centre de symétrie) fond à plus basse température que le méso[6]; 2°. l'isomère méso des dérivés du diphényl-1,2 dianilino-1,2 éthane forme facilement un complexe avec la diméthylformamide, ce qui n'est pas le cas du racémique[7]; 3°. toujours dans la même série du diphényl-1,2 dianilino-1,2 éthane, le racémique est plus basique que le méso et donne aisément un chlorhydrate insoluble[8]. Nous en concluons que le composé qui fond à 117,5° est l'isomère dédoublable d,l-VI et que celui fondant à 122,5° est l'isomère indédoublable méso-VI.

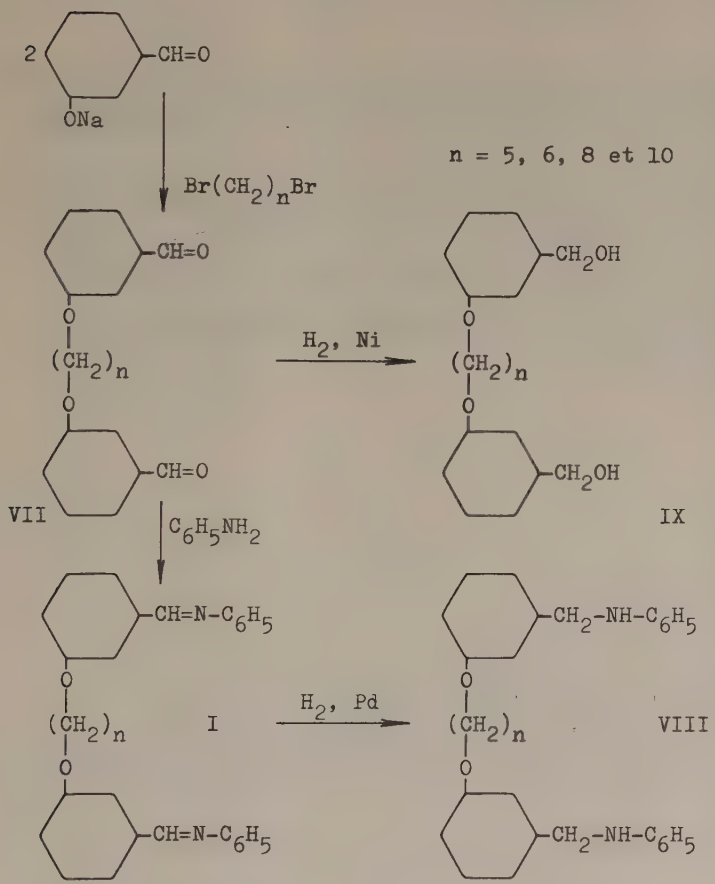
6) G.Wittig, Stereochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1930), p.45.
C.H.Carlisle & D.Crowfoot, J.chem.Soc. (1941) 6;
W.Stühmer & G.Messwarb, Arch.Pharmaz. 286 221 (1953);
C.A.Grob & H.Kammüller, Helv. 40 2140 (1957);
R.Jaunin & J-P.Magnenat, Helv. 42 328 (1959).

7) R.Jaunin, Helv. 39 111 (1956).

8) P.Courbat, Thèse en préparation, Université de Lausanne.

Préparation des dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I)

Les dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I) étaient encore inconnus ; il en est de même des dialdéhydes VII, des dialcools IX, et des diamines VIII. Tous ces composés ont été préparés selon le schéma suivant :



Polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (VII)

Nous avons préparé ces composés par une méthode semblable à celle décrite par Magnenat[4] qui a synthétisé les polyméthylènedioxy-2,2' dibenzaldéhydes à partir des bromures de polyméthylène correspondants et de l'o-formylphénate de sodium[9] dans la diméthylformamide à l'ébullition. En effectuant cette réaction avec les bromures de polyméthylène appropriés et le m-formylphénate de sodium, nous avons obtenu les dialdéhydes VII pour lesquels n=5, 6, 8 et 10.

Dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I)

Pour obtenir ces composés, nous avons traité les dialdéhydes VII par l'aniline, en solution éthanolique, dans les mêmes conditions que celles utilisées par Gattermann[10] pour la préparation du dianile de l'éthylènedioxy-4,4' dibenzaldéhyde.

9) M. Helbig, J.prakt.Chem.77 365 (1908); voir aussi H. Cajar, Ber.deutsch.chem.Ges.31 2804 (1898).

10) L.Gattermann, Liebigs Ann.Chem. 357 375 (1907).

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamines) (VIII)

Ainsi que nous le verrons plus loin, l'action du sodium sur les dianiles I peut conduire à la formation de diamines VIII. Il était donc utile, pour identifier ces composés, de les préparer d'une autre façon : nous les avons obtenus par hydrogénation des dianiles I en présence de palladium[11] comme catalyseur.

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanols) (IX)

Au cours de la séparation des produits résultant de l'action du sodium sur les dianiles I, nous avons obtenu des substances que nous présumions être des dialcools IX. Pour le prouver, nous avons synthétisé ces dérivés par hydrogénation des dialdéhydes VII en présence de nickel de Raney comme catalyseur.

11) L'hydrogénation avec le platine comme catalyseur conduit à la scission des liaisons C-N des dianiles I.

Essais de cyclisation

En faisant agir le sodium sur les dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I) pour lesquels n=5, 6, 8 et 10, nous avons obtenu des mélanges de diamines VIII et de dianiles I non transformés. D'autre part nous avons aussi isolé de l'aniline et des dialdéhydes VII, mais en aucun cas des composés cycliques II.

Du point de vue expérimental, nous avons utilisé, en principe, le mode opératoire décrit par Holl[3] et par Magnenat[4] : le sodium en grand excès est dispersé dans un solvant indifférent et le dianile est ajouté sous "haute dilution"[12] dans une atmosphère d'azote exempt d'oxygène. Comme solvant, Holl employait l'éther éthylique et Magnenat, le toluène. Dans nos essais, nous avons utilisé le toluène et l'éther n-butylique dans l'espoir d'augmenter les chances de formation des produits cycliques II.

Pour séparer les produits obtenus, nous agitons la solution organique avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'aniline passe dans la solution chlorhydrique, la diamine VIII précipite sous forme de chlorhydrate, enfin le dialdéhyde VII et du dianile I ayant échappé à l'hydrolyse restent dans le solvant

12) P.Ruggli, Liebigs Ann.Chem. 392 92 (1912);
K.Ziegler, Ber.deutsch.chem.Ges.67A 142 Anm.6 (1934);
K.Ziegler, H.Eberle & H.Ohlinger, Liebigs Ann.Chem.504 94 (1933);
M.Stoll, Helv.30 1393 (1947);
L.F.Fieser & E.B.Hershberg,Org.Syntheses,Coll.Vol.II 129 (1946);
N.J.Leonard & R.C.Sentz, J.Amer.chem.Soc. 74 1704 (1952).

organique duquel ils sont isolés par cristallisation fractionnée ou par chromatographie à gradient de pouvoir éluant.

Cette méthode, cependant, ne permet pas de mettre en évidence d'une manière certaine le dianile I qui n'a pas réagi, puisque l'acide chlorhydrique dilué l'hydrolyse, au moins partiellement, en aniline et en dialdéhyde VII; si l'on veut éviter cet inconvénient, on chromatographiera sur alumine une partie du produit de réaction qui n'a pas été traitée par l'acide.

Les rendements obtenus dans les réactions des dianiles I avec le sodium sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

No	n	Solvant	Diamine VIII brute a)	Dianile I b)	Aniline c)	Dialdéhyde VII
1	5	PhMe	11 %		17 %	19 % d)
2	5	PhMe	25 %	59 %	38 %	17 % e)
3	5	Bu_2O	38 %	31 %	44 %	
4	6	PhMe	prés.		36 %	prés.d)
5	6	Bu_2O	40 %	28 %	40 %	10 % d)
6	8	Bu_2O+PhH	20 %	prés.	53 %	18 % e)
7	10	Bu_2O	54 %	28 %	22 %	

a) Isolée sous forme de chlorhydrate insoluble.
b) Estimé par chromatographie.
c) Isolée de la solution chlorhydrique sous forme de tribromaniline.
d) Isolé de la fraction neutre par traitement par Et_2O.
e) Calculé à partir du dialcool IX obtenu par chromatographie de la fraction neutre.

En considérant le tableau 1, on peut faire les constatations suivantes :

1°. Dans le toluène aussi bien que dans l'éther n-butylique, une partie du dianile I ne réagit pas.

2°. Quels que soient le solvant et la longueur de la chaîne polyméthylènedioxy, nous n'avons jamais pu isoler de produit cyclique II.

3°. Il se forme dans chaque cas la diamine VIII et ceci en quantité relativement élevée.

4°. La présence de dianile I dans le produit de la réaction indique que la condition de "haute dilution" n'est pas réalisée. Il s'agit d'un facteur défavorable qui, toutefois, n'explique pas l'absence complète de produits cycliques II, puisque dans la seconde partie de notre travail nous avons isolé simultanément des composés cycliques IV et des dianiles III.

5°. Si l'on admet que l'aniline et le dialdéhyde VII proviennent de l'hydrolyse complète du dianile I, les rendements en dianile I, aniline et dialdéhyde VII devraient en principe être identiques, ce qui est loin d'être le cas ; ce fait peut s'expliquer par les difficultés rencontrées à séparer quantitativement les produits de la réaction ; d'autre part, l'hydrolyse n'a pas toujours été assez énergique pour décomposer tout le dianile I (en particulier dans la réaction No 2).

Séparation chromatographique des produits de réaction

Pour séparer les produits de la réaction du sodium sur les dianiles I, nous avons utilisé la chromatographie d'adsorption, plus précisément, la chromatographie par gradient de pouvoir éluant[13]. Dans cette méthode, l'adsorbant est lavé par un liquide dont le pouvoir éluant augmente insensiblement. Dans une zone donnée, la partie arrière aura ainsi tendance à avancer plus rapidement que la partie frontale : la zone sera donc peu étalée et sa limite arrière, relativement abrupte ; la séparation des différents produits pourra être effectuée par un petit volume d'éluant.

Pour produire le gradient de pouvoir éluant nous avons utilisé un appareillage fonctionnant selon le même principe que les dispositifs décrits dans la littérature[14] (voir schéma page 62).

Comme adsorbant, nous avons choisi l'alumine basique d'activité I[15]. On commence l'élution avec le tétrachlorure de carbone, de pouvoir éluant relativement faible, et l'on

13) R.S.Alm,R.J.P.Williams & A.Tiselius,Acta chem.scand.6 826 (1952);
A.Cherckin,F.E.Martinez & M.S.Dunn,J.Amer,chem,Soc. 75 1244 (1953);
K.O.Donaldson, V.J.Tulane & L.M.Marshall,Anal.Chemistry 24 185 (1952);
E.Lederer, Chromatographie en chimie organique et biologique, Vol.1 Généralité - Application en chimie organique, Masson & Cie, Paris 1959, p.24 et 90.

14) R.S.Alm, R.J.P.Williams & A.Tiselius,Acta chem.scand.6 826 (1952);
D.W.Bannister, C.S.G.Phillips & R.J.P.Williams, Anal.chemistry 26 1451 (1954);
R.M.Bock & N-S.Ling, Anal.Chemistry 26 1543 (1954).

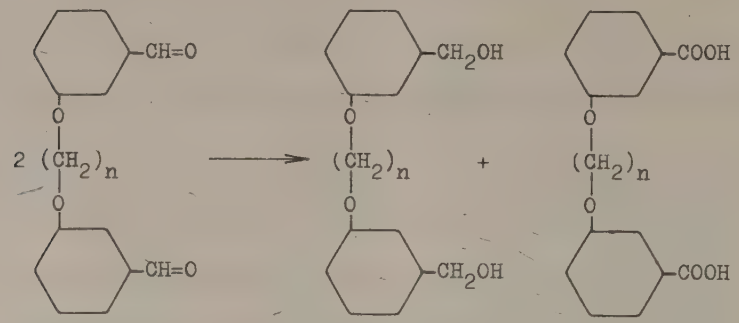
15) H.Brockmann et H.Schodder, Ber.deutsch.chem.Ges. 74 73 (1941).

14) H.Stegemann, Z.physiol.Chem. 319 97 (1960); (note ajoutée à l'impression).

passe d'une manière progressive et continue au dichlorométhane, de pouvoir éluant relativement fort ; la colonne est finalement lavée avec de l'éthanol absolu.

Nous avons choisi le tétrachlorure de carbone et le dichlorométhane parce que cette paire de solvants permet une bonne séparation des produits de réaction. D'autre part, un essai d'orientation avec les produits cycliques[16] de Holl a montré que ceux-ci étaient élués par ces mêmes solvants ; nous pouvions donc admettre qu'il en serait de même avec les composés cycliques II éventuellement formés.

Le traitement par l'acide chlorhydrique dilué du mélange réactionnel provoque l'hydrolyse des dianiles I en aniline et en dialdéhydes VII. Ces derniers se transforment au cours de la chromatographie en dialcools IX et en diacides X par réaction de Cannizzaro sur alumine basique :



VII IX X

Nous nous sommes assurés que cette réaction avait réellement lieu en vérifiant d'abord que le dialcool IX obtenu par

16) Voir formule page 5

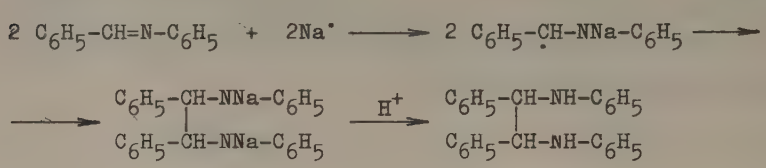
chromatographie ne donne aucune dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon préparé par hydrogénation du dialdéhyde VII ; de plus, nous avons chromatographié du composé VII sur alumine basique et avons ainsi obtenu du dialcool IX. Cette réaction n'est pas indiquée dans les ouvrages de Cassidi[17] et de Lederer[18], où l'on trouve pourtant mentionnée une série de réactions secondaires pouvant se produire en chromatographie d'adsorption.

17) H.G.Cassidi, Fundamentals of chromatography, A.Weissberger, Technique of organic chemistry, Interscience Publishers, New-York 1957, Vol.X p. 242.

18) E.Lederer, Chromatographie en chimie organique et biologique, Masson & Cie, Paris 1959, Vol.I Généralités - Applications en chimie organique, p. 100.

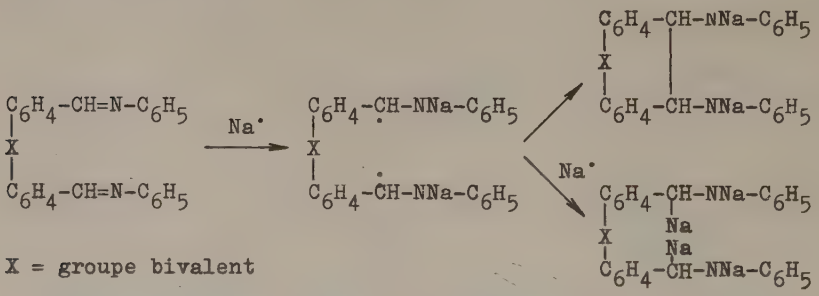
Discussion

On peut admettre avec Schlenk et Bergmann[19] que sous l'action du sodium, les aniles donnent des radicaux libres susceptibles de se dimériser :



Kharasch, Sternfeld et Mayo[20] ainsi que Jaunin et Séchaud[21] font également intervenir un mécanisme radicalique pour des réactions analogues.

Avec les dianiles, on obtiendrait des diradicaux qui, en principe, pourraient réagir de deux façons différentes :



X = groupe bivalent

19) W.Schlenk & E.Bergmann, Liebigs Ann.Chem. 463 281 (1928).

20) M.S.Kharasch, E.Sternfeld & F.R.Mayo, J.org.Chemistry 5 362 (1940).

21) R.Jaunin & G.Séchaud, Helv. 37 2092 (1954).

Si les facteurs influençant la cyclisation sont favorables, une liaison s'établit entre les deux atomes de carbone porteurs d'un électron célibataire et on obtient le dérivé disodé d'un composé macrocyclique (dans notre cas, ce serait le composé macrocyclique II). Si la réaction de cyclisation est empêchée, le diradical additionne deux nouveaux atomes de sodium pour donner le dérivé tétrasodé d'une diamine secondaire (dans notre cas, la diamine VIII). Le fait que nos dianiles I réagissent essentiellement de la seconde façon (voir tableau I, page 15) était difficile à prévoir, car les facteurs influençant les réactions de cyclisation paraissaient favorables dans notre cas ; en effet :

1°. La présence de chaînons -O- devrait favoriser la formation de composés macrocycliques[22].

2°. Le composé cyclique II que nous avons tenté de préparer contient deux groupes m-phénylène. La présence de ces deux groupes rigides devrait faciliter la production de macrocycles comme l'ont constaté Baker[23] et ses collaborateurs. Notre cas est, cependant, un peu différent : nous avons tenté de relier les extrémités d'une chaîne relativement flexible, contenant deux groupes rigides, pour former un composé cyclique ; quant à Baker, il synthétise des macrocycles à partir de deux ou plusieurs molécules complètement rigides.

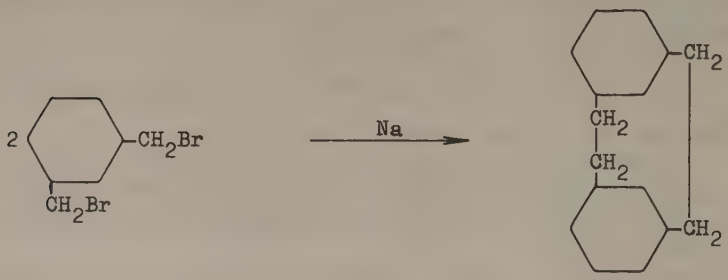
22) W.H.Carothers & J.W.Hill, J.Amer.chem.Soc. 55 5023,5031 (1933); M.Stoll & A.Rouvé, Helv. 17 1284 (1934); K.Ziegler & H.Holl, Liebigs Ann.Chem. 528 143 (1937); J.Mathieu & A.Allais, Principes de synthèse organique, Masson & Cie, Paris 1957, p. 415.

23) W.Baker, J.F.W.McOmie & W.D.Ollis, J.chem.Soc. (1951) 200; W.Baker, J.F.W.McOmie & J.M.Norman, J.chem.Soc. (1951) 1114; W.Baker, Ind.chim.belge 17 633 (1952).

3°. Pour les composés cycliques II, la construction de modèles moléculaires d'après Stuart et Briegleb est déjà possible pour n=2 ; il est vrai que, dans ce cas, le macrocycle est très rigide. Pour tenir compte de tous les effets stériques, il faudrait encore étudier l'encombrement du diradical E (voir page 25) porteur d'atomes de sodium relativement volumineux.

4°. D'autres auteurs ont réussi à synthétiser des composés apparentés à ceux que nous avons tenté de préparer.

Pellegrin[24] et Baker[25] ont obtenu le di-m-xylylène en faisant réagir le sodium sur le bromure de m-xylylène :

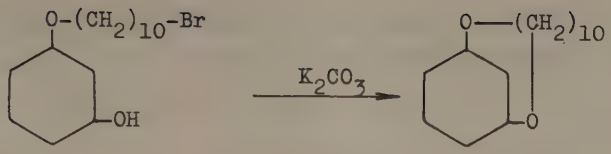


Lüttringhaus et Ziegler[26] ont préparé un macrocycle avec un groupe m-phénylène et une chaîne polyméthylènedioxy :

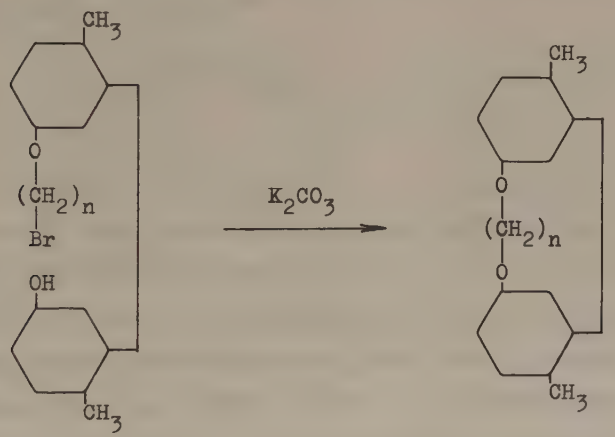
24) M.Pellegrin, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 18 458 (1899).

25) W.Baker, J.F.W.McOmie & J.M.Norman, J.chem.Soc. (1951) 1114.

26) A.Lüttringhaus & K.Ziegler, Liebigs Ann.Chem.528 155 (1937).



Adams et Kornblum[27] ont obtenu des macrocycles comportant deux groupes m-phénylène et une chaîne polyméthylènedioxy par une réaction semblable à la précédente :

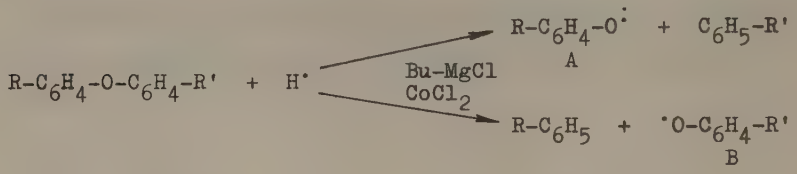


L'absence de composés macrocycliques II dans nos produits de réaction pourrait peut-être s'expliquer par la faible stabilité du diradical intermédiaire (voir page 20). En effet, pour que ce diradical donne naissance à un composé cyclique, il faut, non seulement qu'il soit suffisamment réactif, mais encore que sa durée de vie soit suffisante pour

27) R.Adams & N.Kornblum, J.Amer.chem.Soc. 63 188 (1941).

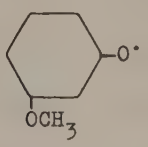
que les atomes de carbone porteurs d'un électron célibataire aient le temps de former une liaison.

Huang[28] a comparé l'action stabilisante de différents substituants sur des radicaux aryloxy formés par scission d'éthers diarylés substitués :

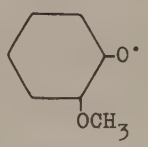


R et R' = H, o-Me, m-Me, p-Me, o-OMe, m-OMe, p-OMe, o-Cl, m-Cl, p-Cl, p-tert.Bu, p-Ph.

D'après les rendements en composés phénoliques, Huang a pu estimer l'effet stabilisant des substituants R et R' sur les radicaux A et B. Il indique notamment, sans d'ailleurs en fournir une explication satisfaisante, que cet effet est quatre fois plus grand pour le groupe o-méthoxyle que pour le groupe m-méthoxyle; le radical C serait donc sensiblement moins stable que le radical D :



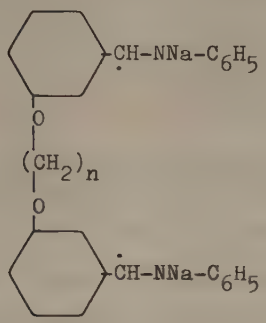
C



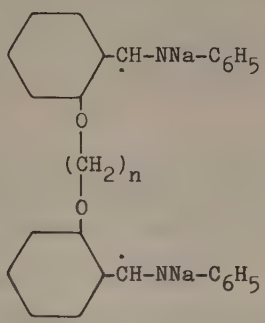
D

28) R.L.Huang, J.chem.Soc. (1954) 3084, 3088.

Examinons maintenant les diradicaux qui se forment dans notre cas (E) et dans le cas étudié par Magnenat[4] (F) :



E



F

Les diradicaux E et F, on le voit, présentent une certaine analogie avec les radicaux C et D : la chaîne polyméthylènedioxy de E et F est remplacée dans C et D par le groupe méthoxyle équivalent du point de vue électronique; d'autre part, le fait que dans un cas c'est un atome de carbone et dans l'autre un atome d'oxygène qui porte l'électron célibataire ne devrait pas constituer une différence fondamentale. Dans ces conditions, on peut supposer que les facteurs, quels qu'ils soient, qui rendent le radical C plus instable que le radical D rendent également le diradical E plus instable que le diradical F.

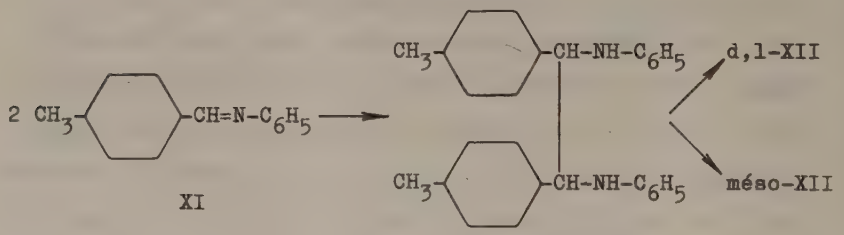
B) ACTION DU SODIUM SUR LES DIANILES DES POLYMETHYLENE-4,4'

DIBENZALDEHYDES

Réaction modèle :

Action du sodium sur la N-(p-méthylbenzylidène) aniline (XI)

Comme dans la première partie de notre travail, nous avons étudié une réaction modèle avant d'entreprendre les réactions de cyclisation des dianiles III; c'est pourquoi nous avons fait réagir le sodium sur la N-(p-méthylbenzylidène) aniline (XI)[29] :



Dans le composé XI le groupe méthyle doit avoir la même influence électronique que la chaîne polyméthylène dans les dianiles III.

29) Préparée d'après A.Roe & J.A.Montgomery,J.Amer.chem,Soc. 75 910 (1953);
Voir aussi E.J.Wayne & J.B.Cohen, J.chem.Soc.127 460 (1925);
H.H.Keasling & F.W.Schueler,J.Am.Pharm.Assoc.39 87 (1950);
J.O.Jilek,J.Pomykacek & M.Protiva,Chem.Listy (Prague) 48 232 (1954).

Nous avons effectué la réaction modèle dans des conditions expérimentales aussi proches que possible de celles des réactions de cyclisation; cependant, nous avons travaillé en milieu concentré et avec l'éther éthylique comme solvant, alors que les réactions de cyclisation se font sous "haute dilution" et dans le toluène, l'éther n-butylique ou l'éther éthylique.

Ayant ainsi obtenu le dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (XII)[30] avec un rendement pratiquement quantitatif, nous en concluons que le groupe méthyle n'exerce pas d'action électronique défavorable sur le cours de la réaction avec le sodium; il doit en être de même pour la chaîne polyméthylène dans le dianile III. Ainsi, du point de vue électronique, nous pouvons admettre que les réactions de cyclisation des dianiles III sont théoriquement possibles; les facteurs défavorables éventuels doivent être d'ordre stérique.

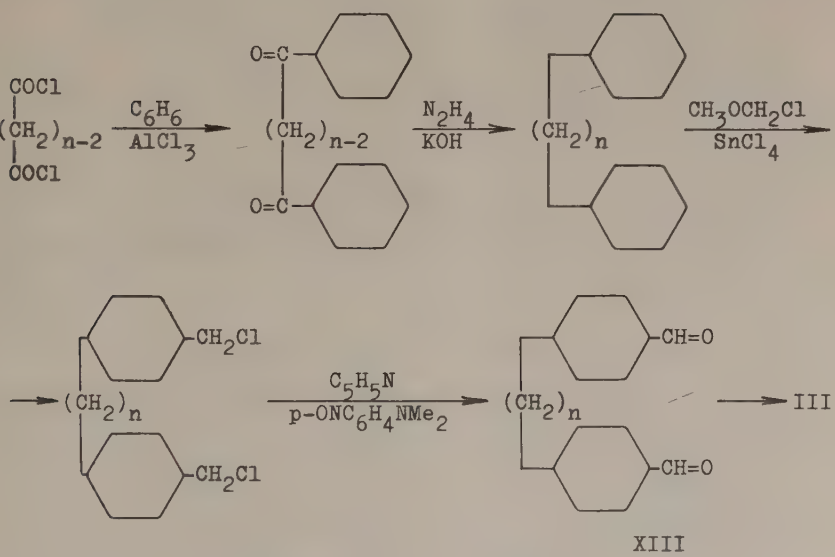
Comme pour le dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (VI), nous pouvions nous attendre à la formation de deux diastéréoisomères : un racémique et un méso. Nous avons effectivement obtenu un mélange dont nous avons

30) H.Thies, H.Schönenberger & K.H.Bauer (Arch.Pharmaz.291 626 (1958)) ont obtenu ce corps en faisant réagir l'anile XI sur Mg-MgI_2 à température ordinaire; comme solvant, ils ont utilisé un mélange d'éther éthylique et de benzène. Ils indiquent comme rendement de la réaction : 6,1% et comme point de fusion du composé XII : 130°. Ces auteurs ne semblent pas avoir isolé les deux diastéréoisomères de XII.

d'abord extrait, sous forme de chlorhydrate, l'un des isomères de XII (F. 123°); l'autre isomère (F. 131°), qui est pratiquement neutre, a ensuite été isolé sous forme de complexe avec la diméthylformamide. Pour les mêmes raisons que celles exposées à la page 10, nous admettons que le composé fondant à 123° est l'isomère dédoublable d,l-dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (d,l-XII) et le composé fondant à 131°, l'isomère indédoublable méso-dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (méso-XII).

Préparation des dianiles des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes (III)

Pour préparer les produits nécessaires à nos réactions de cyclisation, nous avons procédé d'après Jaunin et Baer[31]. Ces deux auteurs partent des ω,ω'-dibenzoylalcanes, obtenus par réaction de Friedel et Crafts, et les réduisent selon le procédé de Wolff-Kishner-Huang-Minlon en ω,ω'-diphénylalcanes; ces derniers sont ensuite transformés en ω,ω'-bis(p-chlorométhyl phényl) alcanes, lesquels, par oxydation selon la méthode de Kröhnke, donnent les polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes (XIII); les composés XIII réagissent facilement avec l'aniline pour former les bases de Schiff III :

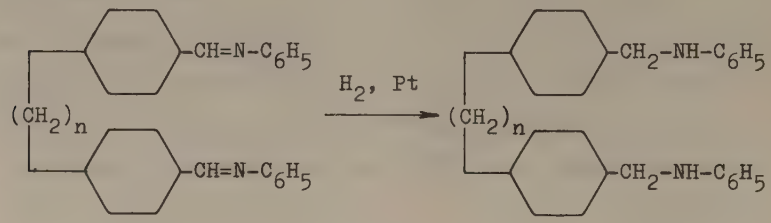


XIII

31) R.Jaunin & T.Baer, Helv.41 104 (1958).

Polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamines) (XIV)

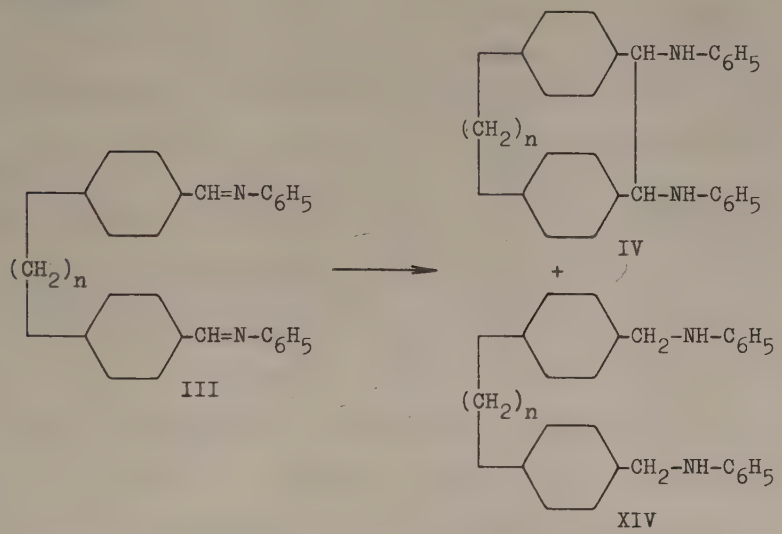
Comme nous prévoyions la formation des diamines XIV lors des réactions de cyclisation, nous avons synthétisé ces composés par hydrogénation des dianiles des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes (III) en présence de platine comme catalyseur (le palladium donne de mauvais résultats). Nous avons ainsi obtenu les diamines XIV, qui sont des composés nouveaux.



III XIV

Réactions de cyclisation

En faisant agir le sodium sur les dianiles des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes (III) pour lesquels n = 6, 8 et 9, nous avons obtenu des mélanges de composés macrocycliques IV, de diamines XIV et parfois de dianiles III non transformés :



D'autre part, nous avons aussi isolé de l'aniline en quantité importante et des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes XIII.

Sur le plan expérimental, nous avons utilisé, à peu de chose près, le mode opératoire décrit par Holl[3] et Magnenat[4] : le sodium, en grand excès, est dispersé dans un solvant indifférent et le dianile est ajouté sous "haute dilution"[12] dans une atmosphère d'azote exempt d'oxygène. Comme solvant Holl employait l'éther éthylique et Magnenat,

le toluène. Dans nos essais, outre ces deux solvants, nous avons utilisé l'éther n-butylique dans l'espoir d'améliorer le rendement en composé cyclique.

Pour séparer les produits formés, nous agitons la solution organique avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'aniline passe dans la solution chlorhydrique, la diamine XIV précipite sous forme de chlorhydrate, enfin le composé macrocyclique IV et le dialdéhyde XIII restent dans le solvant organique d'où ils sont isolés par chromatographie[32]. Cette méthode, cependant, ne permet pas de mettre en évidence le dianile III qui n'a pas réagi, car l'acide chlorhydrique dilué risque de l'hydrolyser en aniline et en dialdéhyde XIII; si l'on veut éviter cette décomposition, on chromatographie sur alumine une partie du produit de réaction qui n'a pas été traitée par l'acide.

Les rendements obtenus dans les réactions de cyclisation ont été consignés dans le tableau II. On peut faire les constatations suivantes :

1°. Il n'est pas possible de tirer des conclusions certaines quant à l'influence du solvant sur le déroulement de la réaction.

2°. Les rendements en composés macrocycliques sont relativement faibles. Ils ne varient pas d'une façon significative avec la longueur de la chaîne polyméthylénique.

32) Dans certains cas, la chromatographie n'est pas nécessaire; nous avons alors isolé par cristallisation fractionnée, soit le dialdéhyde XIII, soit le composé macrocyclique IV (voir partie expérimentale).

TABLEAU II

No	n	Solvant	Cycle IV brut	Diamine XIV brute c)	Dianile III d)	Aniline e)	Dial-déhyde XIII
8	6	Et_2O	4,3%a)	73 %			
9	6	PhMe	---	22 %	29 %	65 %	60% a)
10	6	Et_2O	3,6%a)	83 %	traces	2 %	---
11	8	Et_2O+PhH	---	20 %		46 %	47% a)
12	8	PhMe	1,6%b)	26 %	présent	prés.	
13	8	PhMe	---	35 %	26 %	40 %	21% f)
14	8	Bu_2O+PhH	2,4%b)	25 %	32 %	57 %	46% a)
15	9	PhMe	2,3%b)	77 %	---	---	---
16	9	PhMe	1,5%b)	82 %		8 %	---

a) Isolé de la fraction neutre par traitement par n-Bu_2O.
b) Isolé par chromatographie de la fraction neutre.
c) Isolée sous forme de chlorhydrate insoluble.
d) Estimé par chromatographie.
e) Isolée de la solution chlorhydrique sous forme de tribrom-aniline.
f) Calculé à partir du dialcool XV obtenu par chromatographie de la fraction neutre.

3°. Les rendements en diamines XIV sont relativement élevés. On en conclut que la réduction du dianile III concurrence sérieusement la réaction de cyclisation; pourtant la réaction modèle ne laissait pas prévoir ce comportement. Le rendement de la purification des diamines XIV n'est que de 50 % environ du fait de la présence d'une huile incristallisable qui contient peut-être des produits polymères analogues à ceux mentionnés par Holl[3] et par Magnenat[4].

4°. La présence de dianile III non transformé paraît curieuse. La condition de "haute dilution" n'était donc pas satisfaite et pourtant il s'est formé des composés cycliques. Pour expliquer ce fait paradoxal, on peut supposer que les dianiles III réagissent très lentement; au début de la réaction la faible concentration en III est probablement favorable à la cyclisation et à la fin la quantité de dianile III est si grande que les réactions intermoléculaires sont favorisées au détriment de la cyclisation intramoléculaire. Il serait peut-être possible d'améliorer les rendements en produits cycliques en prolongeant la durée de réaction ou, mieux, en faisant réagir une quantité plus faible de dianile III, pour éviter une durée de chauffage trop longue.

5°. Si l'on admet que l'aniline et le dialdéhyde XIII proviennent exclusivement de l'hydrolyse du dianile III, les rendements en dianile III, aniline et dialdéhyde XIII devraient, en principe, être identiques; or, on constate qu'il n'en est rien.

Cette discordance provient certainement des difficultés rencontrées à séparer quantitativement les produits de la réaction; d'autre part, il est également probable que l'aniline et le dialdéhyde XIII proviennent non seulement de l'hydrolyse du dianile III, mais encore de la décomposition d'autres produits.

Séparation chromatographique des produits de réaction

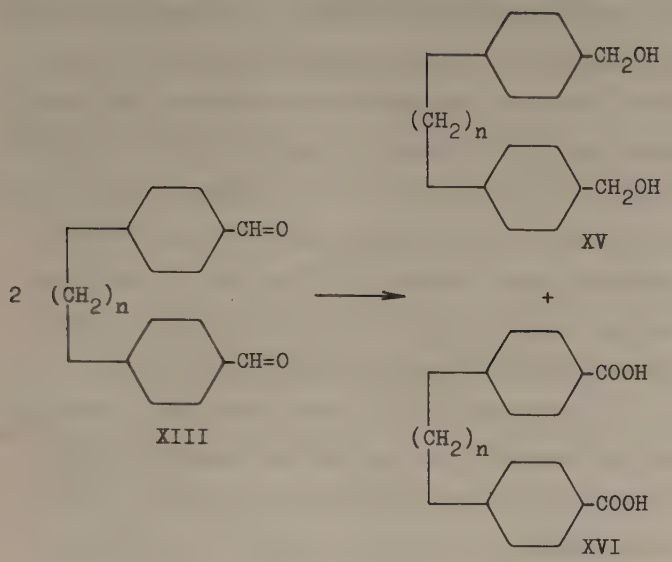
Comme pour la séparation des produits de la réaction du sodium avec les dianiles I (voir page 17), nous avons utilisé la chromatographie par gradient de pouvoir éluant[33] pour séparer les produits de la réaction du sodium avec les dianiles III. Nous avons choisi les éluants dans la série "éluotrope" de Trappe[34]. Nous avons passé progressivement du tétrachlorure de carbone au benzène et du benzène au dichlorométhane; la colonne a été finalement lavée avec de l'éthanol absolu. Le gradient de pouvoir éluant a été obtenu avec le dispositif décrit à la page 61. L'adsorbant était de l'alumine, généralement d'activité I selon Brockmann[15].

Les composés cycliques IV sont peu adsorbés et apparaissent au début du chromatogramme liquide. Ils sont plus facilement isolés si l'on a pris soin de débarrasser le mélange à chromatographier des diamines XIV par traitement à l'acide chlorhydrique dilué. Par hydrolyse, les dianiles III donnent alors de l'aniline et des dialdéhydes XIII. Les composés XIII se transforment en dialcools XV[35] et en diacides XVI par réaction de Cannizzaro sur alumine basique :

33) Aussi appelée chromatographie à élution progressive.

34) W.Trappe, Biochem.Z. 305 150 (1940), voir aussi "Chromatographie mit Aluminiumoxyden Woelm", Eschweg (Allemagne) p.8 2e édition (1958).

35) Cette réaction n'a pas été étudiée plus à fond et nous n'avons isolé le composé XV que dans le cas où n=8 (voir partie expérimentale page 76.



La séparation n'a pas été aussi bonne que dans le cas des dianiles I. Le dianile III est élué avant et après la diamine XIV, ces deux substances occasionnent une demi-douzaine de pics et l'on pourrait conclure à première vue qu'on a affaire à autant de substances différentes. Nous avons tenté d'éviter cet inconvénient en maintenant la température rigoureusement constante et en utilisant de plus grandes quantités d'adsorbant, mais sans résultats. Cette apparition de plusieurs pics pour une même substance peut être rapprochée des observations de différents auteurs[36].

36) W.A.Schroeder, Ann. New York Acad.Sci. 49 204 (1948); R.S.Alm, R.J.P.Williams & A.Tiselius, Acta chem. scand. 6 826 (1952); L.Keller & Ch.Tamm, Helv. 42 2477 (1959).

Nous avons également essayé d'effectuer la chromatographie avec de l'alumine d'activité II[15] : au lieu d'obtenir une série de pics comme avec l'alumine d'activité I, nous avons obtenu un pic unique dans lequel le composé cyclique IV, la diamine XIV et le dianile III apparaissent successivement et peuvent, par conséquent, être séparés. Avec cette méthode les trois substances intéressantes se trouvent au début du chromatogramme liquide et il est donc inutile de passer progressivement du benzène au dichlorométhane. Nous avons chromatographié sur alumine désactivée uniquement les produits de la réaction No 14, le temps nous ayant manqué pour généraliser cette méthode aux autres réactions. Peut-être obtiendrait-on des résultats meilleurs encore en utilisant un gradient tétrachlorure de carbone - benzène plus progressif[37].

Nous avons aussi eu recours à la chromatographie pour purifier les diamines XIV obtenues sous forme de chlorhydrates. Malgré un traitement au noir animal selon la méthode habituelle, les bases libres XIV restaient toujours colorées. Nous les avons alors chromatographiées sur noir animal en solution dans l'acétate d'éthyle et les avons ainsi obtenues sous forme incolore. Le succès de la méthode chromatographique est aisément explicable[38] : les impuretés sont plus

37) T.K.Lakshaman & S.Lieberman, Arch.Biochem.Biophys. 53 258 (1954).

38) H.G.Cassidi, Fundamentals of chromatography, A.Weissberger, Technique of organic chemistry vol.X, Interscience Publishers, New York 1957, p. 256 et 257.

fortement adsorbées à froid qu'à chaud, d'autre part, la solution de diamine XIV traverse des couches de noir animal de plus en plus pauvres en impuretés, par conséquent de plus en plus actives; de plus, en travaillant à froid, on évite les décompositions dues à la chaleur.

Composés macrocycliques (IV)

Comme on le voit dans le tableau II, nous avons obtenu des composés macrocycliques à partir des trois dianiles III expérimentés (n=6, 8 et 9). La constitution des produits cycliques a été prouvée par l'analyse élémentaire et la détermination des poids moléculaires.

Les composés macrocycliques possèdent, comme le composé modèle XII, deux atomes de carbone asymétriques porteurs de substituants identiques. Or, contrairement à ce qu'on pouvait prévoir, nous n'avons isolé dans chaque cas qu'une seule forme. On peut faire deux hypothèses pour expliquer ce fait : un des deux diastéréoisomères a échappé à l'analyse des produits de réaction ou la réaction de cyclisation n'a donné qu'un seul des isomères[39].

La construction de modèles moléculaires à l'aide des calottes atomiques de Stuart et Briegleb permet de se faire une idée des différents facteurs stériques intervenant dans la formation des composés cycliques et influençant leur stabilité. On constate que l'on peut construire les modèles moléculaires des composés d,l-IV et méso-IV à partir de n=6; pour les valeurs de n inférieures, il n'est pas possible de fermer le cycle. Les modèles moléculaires montrent aussi que

39) H.W.Bersch (Angew.Chem.68 617 (1956)) a synthétisé un corps analogue aux composés IV mais où n=2 et où les deux groupes anilino sont remplacés par deux groupes phényle; dans ce cas la cyclisation ne donne qu'un isomère.

plusieurs groupes méthylène sont en "opposition"[40], ce qui doit provoquer une tension dite de Pitzer[41]. Contrairement à la tension de Baeyer qui se manifeste dans les petits cycles, la tension de Pitzer, qu'on nomme parfois tension "non classique", n'intervient qu'à partir d'une certaine grandeur du cycle. Elle est particulièrement importante dans des cycles n'ayant aucun chaînon formé par de l'oxygène[22].

Lorsqu'on construit le modèle moléculaire du composé IV, n=6, on constate que le cycle est difficile à fermer et qu'il est très rigide. Malgré ces facteurs défavorables nous avions bon espoir d'obtenir ce produit puisque Bersch[39], Cram[42] et Brown[43] ont obtenu des substances analogues à IV, mais avec n=2. Les deux derniers auteurs et leurs collaborateurs ont synthétisé un composé cyclique IV, n=2, pour lequel les deux groupes anilino sont remplacés par deux atomes

40) V.Prelog, J.chem.Soc. (1950) 420.

41) K.S.Pitzer, Sciences (New York) 101 672 (1945);
R.Spitzer et H.M.Huffmann, J.Amer.chem.Soc. 69 211 (1947);
J.E.Kilpatrick, K.S.Pitzer & R.Spitzer, J.Amer.chem.Soc. 69 2488 (1947);
C.W.Beckett, K.S.Pitzer & R.Spitzer, J.Amer.chem.Soc. 69 2488 (1947);
W.v.E.Doering & M.Farber, J.Amer.chem.Soc. 71 1514 (1949);
R.Huisgen, Angew.Chem. 69 341 (1957);
M.S.Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1956, p. 483.

42) D.J.Cram et H.Steinberg, J.Amer.chem.Soc. 73 5691 (1951);
voir aussi D.J.Cram & M.F.Antar, J.Amer.chem.Soc. 80 3103 (1958).

43) C.J.Brown & A.C.Farthing, Nature 164 615 (1949).

d'hydrogène; il est vrai que dans ces composés les deux noyaux benzéniques sont déformés en "bateaux" comme l'a montré Brown[44].

Les composés cycliques que nous avons obtenus peuvent être appelés p,p'-hexaméthylènediphényl-1,2 dianilino-1,2 éthane, p,p'octaméthylènediphényl-1,2 dianilino-1,2 éthane et p,p'-nonaméthylènediphényl-1,2 dianilino-1,2 éthane ou, en utilisant la nomenclature proposée par Cram[45], dianilino-13,14 [6.2] paracyclophane, dianilino-15,16 [8.2] paracyclophane et dianilino-16,17 [9.2] paracyclophane.

44) C.J.Brown, J.chem.Soc. (1953) 3265.
45) D.J.Cram et J.Abell, J.Amer.chem.Soc. 77 1179 (1955)

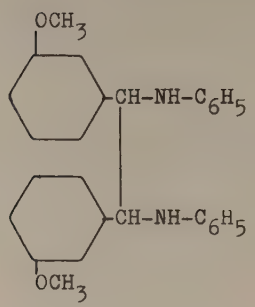
P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Tous les points de fusion sont corrigés.
Les microanalyses ont été effectuées par
le Dr K. Eder, Ecole de Chimie, Genève.

A) ACTION DU SODIUM SUR LES DIANILES DES POLYMETHYLENEDIOXY-3,3' DIBENZALDEHYDES (I)

Réaction modèle:

Dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (VI)



PM: 424,52

Dans un ballon rond de 500 ml, muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur du type "Vibro-Mischer"[46] et balayé par un courant d'azote exempt d'oxygène[47], on émulsionne 5 g. (0,22 équiv.) de sodium dans 200 ml de xylène bouillant. On laisse refroidir en agitant énergiquement, décante le xylène, lave trois fois le "sable" de

46) A.G. für Chemie-Apparatebau, Männedorf-Zürich.

47) L'azote est purifié par le passage au travers d'une solution de Fieser (L.F.Fieser, J.Amer.chem.Soc.46 2639 (1924)) ou sur du cuivre divisé (F.R.Meyer & G. Ronge,Z.angew.Chem.52 637 (1939)).

sodium par de l'éther anhydre et ajoute 100 ml d'éther. On introduit en une seule fois 12,65 g (0,06 mole) de N-(m-méthoxybenzylidène) aniline (V)[5] dissous dans 50 ml d'éther et l'on chauffe pendant 4 heures à reflux sous forte agitation.

Après refroidissement, on introduit prudemment 30 ml d'acide acétique glacial qu'on laisse réagir toute une nuit. Lorsque tout le sodium est détruit, on ajoute 300 ml NaOH 2 N afin de dissoudre l'acétate de sodium formé et de neutraliser l'excès d'acide acétique. Le courant d'azote est maintenu jusqu'à la fin de ces opérations.

La couche éthérée est agitée énergiquement avec trois portions de 50 ml HCl 2 N, ce qui précipite 6,90 g (rdt.50%) de monochlorhydrate[48] du composé d,l-VI. On ajoute à ce chlorhydrate 100 ml NaOH 2 N et 100 ml de benzène, agite avec un "Vibro-Mischer"[46], sèche l'extrait benzénique sur du sulfate de sodium, évapore le solvant et recristallise dans 50 ml d'éthanol absolu. On obtient ainsi le d,l-dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (d,l-VI) (F.105-118°) avec un rendement de 30 %. Après trois recristallisations le produit fond entre 112 et 115° et après cinq, entre 116,5 et 117,5°.

Analyse :

3,013 g mg de substance ont donné 8,741 mg CO_2 et 1,764 mg H_2O

	% C	% H
Calculé	79,21	6,65
Trouvé	79,17	6,55

48) Ce composé est trop peu basique pour former le dichlorhydrate.

Après séparation du composé d,l-VI, la solution éthérée est lavée successivement avec Na_2CO_3 2 N et de l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant donne un rendement de 47 % en composé méso-VI brut que l'on purifie sous forme de complexe avec la diméthylformamide. Dans ce but, on dissout à chaud méso-VI dans le double de son poids de diméthylformamide, laisse cristalliser une nuit à la glacière et essore le complexe (F. au bloc Maquenne: 69-70°) avant de le dissoudre à chaud dans un mélange (1:1) d'éthanol absolu et d'acétate d'éthyle. On décompose le complexe en portant cette solution pendant 5 minutes à l'ébullition. On laisse reposer pendant 3 jours à la glacière; le méso-dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (méso-VI) ainsi régénéré (rdt. 11 %, F. 120-122°) est cristallisé trois fois dans l'éthanol absolu; il fond alors entre 121 et 122,5°.

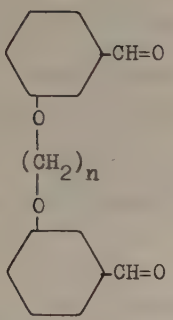
Analyse :

3,074 mg de substance ont donné 8,906 mg CO_2 et 1,818 mg H_2O

	% C	% H
Calculé	79,21	6,65
Trouvé	79,06	6,62

Préparation des dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I)

Polyméthylènedioxy-3,3'dibenzaldéhydes (VII)



PM : 242,22 + n.14,03

a) m-Formylphénate de sodium.

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un réfrigérant, on fait réagir 9,4 g (0,409 équiv.) de sodium sur 150 ml (2,6 moles) d'éthanol absolu que l'on ajoute d'un seul coup. Lorsque le sodium a disparu, on introduit goutte à goutte une solution de 50 g (0,409 mole) de m-hydroxybenzaldéhyde dans 120 ml d'éthanol absolu. On évapore la moitié du solvant, ajoute 400 ml d'éther et essore le précipité jaune; rendement : 60 % de m-formylphénate de sodium.

b) Dibenzaldéhydes VII.

On porte à ébullition une solution de 28,82 g

(0,2 mole) de m-formylphénate de sodium dans 80 ml de diméthylformamide, ajoute en l'espace de 10 minutes 0,1 mole de bromure de polyméthylène dissous dans 20 ml de diméthylformamide et chauffe encore 2 heures à reflux. Après refroidissement, on verse le mélange dans 2 litres d'eau glacée en agitant avec un "Vibro-Mischer"[46]. Le polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhyde (VII) se sépare sous forme d'une huile qui se solidifie après 24 heures à la glacière.

Pour purifier le produit, on le dissout dans 300 ml de benzène, décante la solution benzénique des impuretés huileuses insolubles, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. On recristallise le dialdéhyde VII ainsi obtenu dans le méthanol.

Les points de fusion et les rendements sont indiqués dans le tableau III et les résultats des analyses, dans le tableau IV.

TABLEAU III

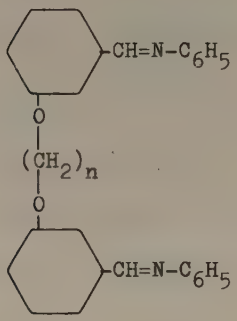
n	Après une recristallisation		Produit pur
	rendement	F.	F.
5	49 %	48-51°	50-51°
6	56 %	75-77°	78-80°
8	36 %	56-62°	62-64°
10	51 %	55-60°	61-64°

TABLEAU IV

Analyses des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (VII)

n	Formule brute	PM	mg substance analysés	ont donné		Calculé		Trouvé	
				mg CO_2	mg H_2O	% C	% H	% C	% H
5	$C_{19}H_{20}O_4$	312,35	3,265	8,760	1,952	73,06	6,45	73,22	6,69
6	$C_{20}H_{22}O_4$	326,38	3,153	8,497	1,970	73,60	6,79	73,54	6,99
8	$C_{22}H_{26}O_4$	354,43	3,158	8,596	2,140	74,55	7,39	74,28	7,58
10	$C_{24}H_{30}O_4$	382,48	3,203	8,818	2,318	75,36	7,91	75,13	8,10

Dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I)



PM : 392,44 + n.14,03

On dissout 0,05 mole de polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhyde (VII) dans 20 à 30 ml d'éthanol absolu bouillant, ajoute 9,56 ml (0,105 mole) d'aniline redistillée en agitant et fait bouillir pendant 15 minutes. Le dianile I se sépare sous forme d'une huile qui se solidifie par refroidissement[49]. Il est recristallisé dans l'éthanol[50].

Les points de fusion et les rendements sont donnés dans le tableau V. Les résultats des analyses se trouvent dans le tableau VI.

49) Pour le cas où n = 5, on obtient des amorces de cristallisation en laissant reposer la couche supérieure dans la glacière pendant 48 heures.

50) Le dianile pour lequel n=10 est avantageusement recristallisé dans l'acétone.

TABLEAU V

Dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I)

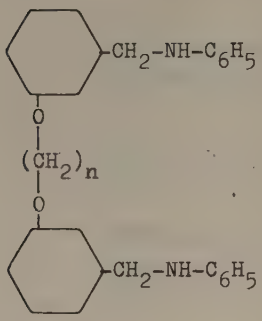
n	Après une recristallisation Rendement	F.	Produit pur F.
5	70 %	70-73°	72-73°
6	73 %	78-84°	83-85,5°
8	79 %	62-65°	78,5-80°
10	84 %	102-109°	107-110,5°

TABLEAU VI

Analyses des dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I)

n	Formule brute	PM	mg substance analysés	ont donné ml N_2	à °C	sous mm Hg	calculé % N	trouvé % N
5	$C_{31}H_{30}N_2O_2$	462,56	3,265	0,204	23°	727	6,05	6,20
6	$C_{32}H_{32}N_2O_2$	476,59	3,415	0,178	22°	743	5,88	5,90
8	$C_{34}H_{36}N_2O_2$	504,65	3,259	0,173	24°	719	5,55	5,77
10	$C_{36}H_{40}N_2O_2$	532,71	3,710	0,172	23°	735	5,26	5,17

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamines) (VIII)



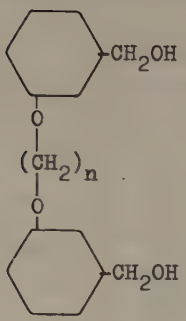
PM : 396,45 + n.14,03

A 0,001 mole de dianile I finement pulvérisé et placé dans une ampoule à hydrogéner, on ajoute 0,1 g d'oxyde de palladium et 20 ml d'éthanol absolu, puis hydrogène sous pression et température ordinaires en agitant énergiquement. Lorsque l'hydrogénation est terminée (consommation de la quantité théorique d'hydrogène en 5 à 15 heures, suivant les cas), on évapore l'éthanol sous pression réduite, ajoute 20 ml d'acétate d'éthyle, filtre à chaud, évapore le solvant et recristallise dans l'éthanol absolu[51].

Les points de fusion et les rendements sont indiqués dans le tableau VII. Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau IX.

51) L'expérience nous a montré que cette façon de faire est la meilleure, bien qu'elle paraisse compliquée.

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanols) (IX)



PM : 246,25 + n.14,03

On introduit 0,016 mole de polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhyde (VII) dans une ampoule à hydrogéner, ajoute une pointe de spatule de nickel de Raney et 20 ml d'éthanol absolu, puis hydrogène à température et pression ordinaire jusqu'à consommation de la quantité théorique d'hydrogène (env. une demi-heure). On filtre à chaud, évapore le solvant et recristallise le polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanol) (IX) une première fois dans l'éther n-butylique, puis dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane.

Les points de fusion et les rendements sont indiqués dans le tableau VIII. Les résultats des analyses se trouvent dans le tableau IX.

TABLEAU VII

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamines) (VIII)

n	Après une recristallisation rendement	F.	Produit pur F.
5	6o %	53-56°	56-58°
6	78 %	99-101°	99-100°
8	74 %	56-62°	89-90,5°
10	63 %	88-91°	91,5-93°

TABLEAU VIII

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanols) (IX)

n	Après une recristallisation rendement	F.	Produit pur F.
5	57 %	80-90°	97-98,5°
6	66 %	87-96°	94,5-96,5°
8	70 %	94-102°	99-100°
10	60 %	96-101°	102-103,5°

TABLEAU IX

n	Formule brute	PM	mg substance analysés	ont donné		Calculé		Trouvé	
				mg CO_2	mg H_2O	% C	% H	% C	% H
Analyses des polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamines) (VIII)									
5	$C_{31}H_{34}N_2O_2$	466,60	3,175	9,265	2,103	79,79	7,35	79,64	7,41
6	$C_{32}H_{36}N_2O_2$	480,63	3,238	9,488	2,168	79,96	7,55	79,96	7,49
8	$C_{34}H_{40}N_2O_2$	508,68	3,101	9,107	2,213	80,27	7,93	80,15	7,99
10	$C_{36}H_{44}N_2O_2$	536,75	3,340	9,879	2,435	80,55	8,26	80,77	8,16
Analyses des polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanols)(IX)									
5	$C_{19}H_{24}O_4$	316,38	3,240	8,504	2,160	72,13	7,64	71,63	7,46
6	$C_{20}H_{26}O_4$	330,41	3,169	8,460	2,280	72,70	7,93	72,85	8,05
8	$C_{22}H_{30}O_4$	358,46	3,014	8,157	2,310	73,71	8,44	73,86	8,58
10	$C_{24}H_{34}O_4$	386,51	3,164	8,640	2,546	74,58	8,87	74,52	9,00

Pentaméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanol) (IX)

(Réaction de Cannizzaro par chromatographie sur alumine basique)

On se sert d'un tube à chromatographie (longueur 15 cm, diamètre 1,5 cm, capacité 26 g d'alumine) muni d'un disque de verre fritté et d'un robinet très peu graissé. On remplit le tube en versant de l'alumine[52] directement du flacon et en la tassant avec un vibreur. On protège la surface de l'adsorbant par un tampon d'ouate. On verse alors sur l'alumine une solution de 0,67 g (0,0021 mole) de pentaméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhyde (VII) dans 25 ml de tétrachlorure de carbone[53], puis élue successivement avec 50 ml de tétrachlorure de carbone[53], 100 ml de chloroforme[53] et 150 ml d'éthanol absolu. Le débit au bas de la colonne varie avec l'éluant de 1 à 2 ml/min.

Dans la première partie de l'éluat (175 ml) on retrouve, après évaporation du solvant, 0,36 g de dialdéhyde VII non transformé. Dès que l'éluat contient de l'éthanol, on le recueille par fractions de 10 ml que l'on évapore séparément. Cette évaporation se fait d'abord au bain-marie; elle est activée, s'il y a lieu, par un courant d'air ou d'azote et complétée en faisant un vide partiel dans le récipient encore chaud ; celui-ci est finalement placé dans un dessicateur garni de $CaCl_2$, que l'on évacue. Après quelques heures, on pèse le résidu. Les poids des différentes fractions se trouvent dans le tableau X.

52) Alumine basique d'activité I[15] de la maison M.Woelm, Eschweg, Allemagne.

53) Purifié par chromatographie sur alumine, voir "Chromatographie mit Aluminiumoxyden Woelm",Eschweg,Allemagne 1956, p.12 et aussi G.Wohlleben,Angew.Chem.67 741 (1955),68 752 (1956).

TABLEAU X

Fraction No	Poids du résidu en mg	Fraction No	Poids du résidu en mg
1	0	7	3
2	5	8	2
3	12	9	2
4	35	10	2
5	17	11-15	8
6	9		

La fraction No 4 fond entre 83 et 91°, elle ne donne pas de précipité avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine. Après trois recristallisations dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane, le point de fusion est de 96,5 à 98°. L'épreuve du mélange montre qu'il s'agit du pentaméthylènedioxy-3,3' bis-(phénylméthanol) (IX) identique au produit préparé par hydrogénation du dialdéhyde VII, n=5[54].

La totalité du dialcool récolté (fraction 2 à 10) représente, compte tenu du dialdéhyde VII récupéré, un rendement de 56 %.

Action du sodium sur les dianiles I

L'appareillage est semblable à celui décrit par J-P. Magnenat dans sa thèse[4].

Mode opératoire

Préparation de la solution de dianile I : Suivant les cas, nous avons utilisé du toluène ou de l'éther n-butylique[55] que nous avons séchés sur sodium, puis distillés. Lorsque nous avons employé le toluène, nous avons dissous 0,018 mole de dianile I dans 500 ml de ce solvant. Dans le cas de l'éther n-butylique, nous avons pu dissoudre les dianiles I n=5 et n=10 dans 500 ml de cet éther; mais pour dissoudre I n=6 il a fallu 750 ml de ce solvant, et pour I n=8 nous avons utilisé un mélange de 750 ml d'éther n-butylique et 250 ml. de benzène.

Après avoir placé dans le ballon à réaction 8,2 g (0,36 équiv.) de sodium et 1500 ml de solvant, on balaie l'appareil pendant une nuit par un courant d'azote purifié[47], jusqu'à élimination complète de l'oxygène. Le solvant est ensuite chauffé à ébullition et le sodium émulsionné par agitation très énergique[56]

On introduit alors dans le réservoir du dispositif à "haute dilution" une solution filtrée de 0,018 mole de

55) Voir tableau I, page 15

56) A ce moment, l'agitateur "Labor-Mix" (Ekato K.G.,Schopfheim, Allemagne) tourne à 3000 t/min. Pendant tout le reste de la réaction, il tourne à 1000 t/min.

dianile de polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhyde (I) et règle le débit de telle sorte que toute la solution de dianile s'écoule en l'espace de 24 à 28 heures. Le dianile introduit, on chauffe à reflux encore une heure, puis distille 700 ml de solvant par le dispositif de Hickmann. Après refroidissement, on ajoute prudemment 25 ml d'acide acétique glacial dissous dans 100 ml de solvant, puis, après destruction de tout le sodium, 500 ml NaOH 1 N. L'agitation et le courant d'azote sont maintenus pendant toutes ces opérations.

Après élimination de la phase aqueuse, la phase organique a été divisée en deux parties inégales : 1) l'une, représentant les 7/8 de la solution, a été soumise à une analyse chimique selon les indications données par Magnenat dans sa thèse[4]; 2) l'autre, soit le 1/8 de la solution, a d'abord été lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite au-dessous de 50°; nous avons ainsi obtenu un résidu solide (résidu T) que nous avons soumis à une chromatographie par gradient de pouvoir éluant.

Séparation chimique des produits de réaction

La partie de la solution destinée à l'analyse chimique est d'abord agitée[57] à deux reprises avec 150 ml HCl 2 N durant 20 minutes[58]. Le chlorhydrate de la polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamine) (VIII) précipite ; une

57) L'agitation devant être très énergique, nous l'avons effectuée avec un "Vibro-Mischer"[46]

58) Le chlorhydrate de la diamine VIII met parfois un certain temps à se séparer sous forme solide.

partie du dianile I est hydrolysée en aniline, qui passe dans la solution chlorhydrique et en dialdéhyde VII, qui reste dans le solvant organique. On agite ensuite avec Na_2CO_3 2 N, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore sous pression réduite sans dépasser 50°; le résidu obtenu (résidu N) a été examiné comme indiqué ci-dessous.

1. La polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamine) (VIII) est libérée de son chlorhydrate de la façon suivante : on traite celui-ci par 100 ml NaOH 2 N et 100 ml de benzène, agite le mélange au moyen d'un "Vibro-Mischer"[46] pendant une vingtaine de minutes, sèche la couche benzénique sur sulfate de sodium, évapore le solvant, dissout le résidu dans de l'éthanol absolu à 50° C et décante à chaud pour séparer les impuretés huileuses insolubles dans l'alcool. On laisse refroidir et amorce la cristallisation en frottant les parois du récipient à l'aide d'une fine spatule. Après une nouvelle recristallisation dans l'éthanol absolu, le produit est suffisamment pur pour l'épreuve du mélange.

2. L'aniline qui se trouve dans la solution chlorhydrique est caractérisée sous forme de tribromo-2,4,6 aniline. A cet effet on ajoute de l'eau de brome à l'extrait chlorhydrique jusqu'à persistance de la coloration jaune, agite encore une dizaine de minutes pour coaguler la tribromaniline, filtre, sèche et recristallise dans l'éthanol à 95 %.

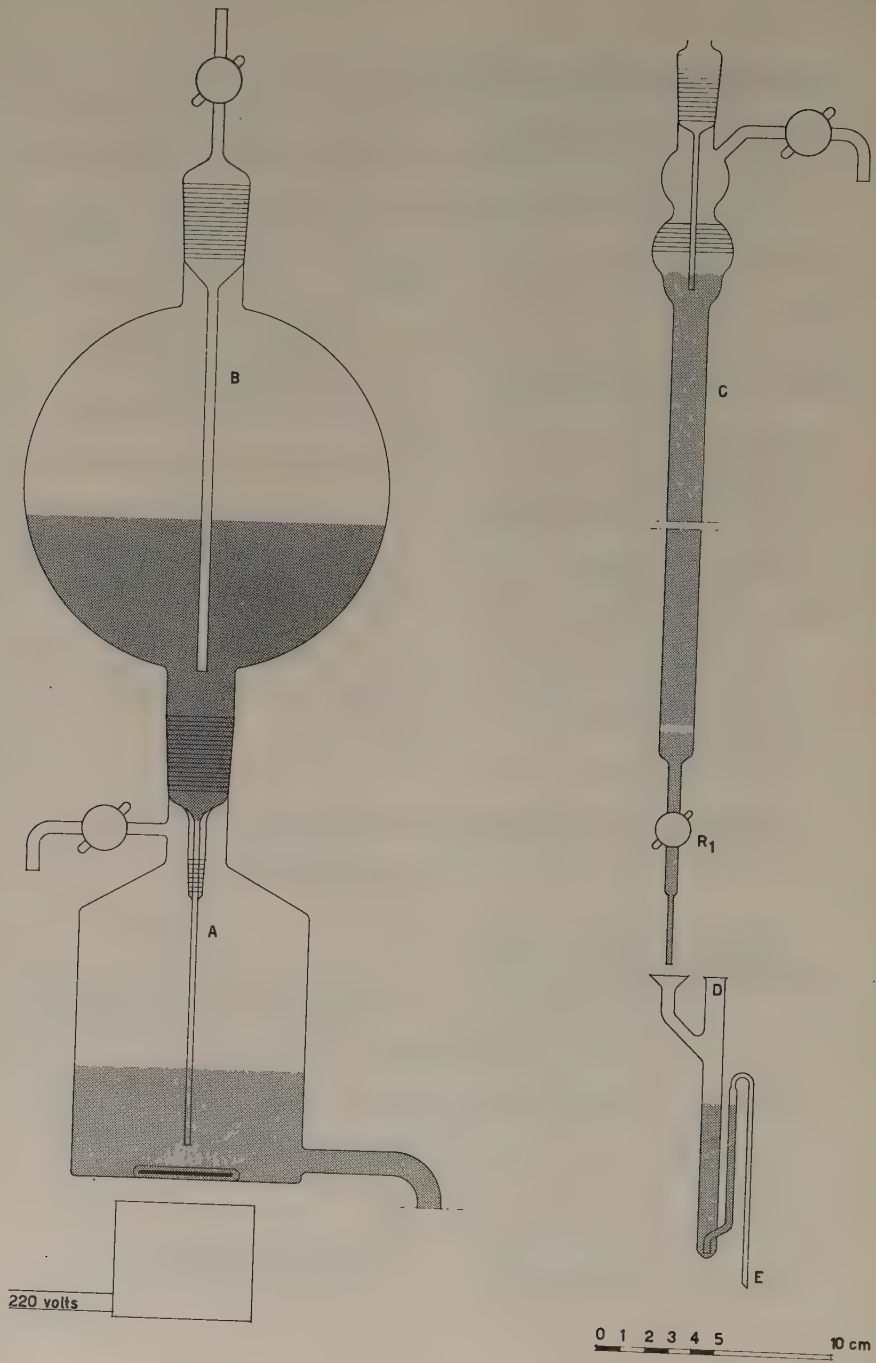
3. Le résidu N est dissous dans environ 20 ml d'éther éthylique et abandonné une nuit à la glacière. Le plus souvent il se sépare un produit fondant au-dessous de 80° et constitué par un mélange de polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhyde (VII) et de dianile I qui a échappé à l'hydrolyse. Pourtant, dans le cas de la réaction No 6[55], nous avons obtenu 34 mg d'une substance qui, purifiée par sublimation, fond entre 205 et 210°, ne contient pas d'azote, est insoluble dans NaOH 2 N et ne donne pas de réaction avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine; dans le cas de la réaction No 7, nous avons obtenu 7 mg d'une substance qui, purifiée par recristallisation dans l'acétate d'éthyle, fond entre 158° et 160° et ne donne pas de réaction avec la dinitrophénylhydrazine.

Dans certains cas nous avons également soumis le résidu N à une chromatographie par gradient de pouvoir éluant (voir ci-dessous).

Séparation des produits de réaction par chromatographie à gradient de pouvoir éluant

Appareillage (voir fig.).

Le premier éluant (a) est mélangé dans le flacon A(capacité 750 ml) au second éluant (b) provenant du réservoir B (capacité 2000 ml). Le mélange de a et de b, dont la concentration en b croît progressivement au cours de la chromatographie, traverse la colonne C (longueur 60 cm, diamètre 1,5 cm) et est recueilli par la pipette à siphon D (39 ml). Le tube à chromatographie est rempli d'une soixantaine de


B
A
220 volts
C
R1
D
E
0 1 2 3 4 5
10 cm

grammes d'alumine[52]. Chaque fois que la pipette D est pleine, un nouvel erlenmeyer (capacité 100 ml) vient se placer sous le siphon E grâce à un système automatique décrit par Germano dans sa thèse[59].

Mode opératoire.

On dissout environ 2 g de résidu T[60] ou N[61] dans 50 ml de tétrachlorure de carbone[53] et verse immédiatement cette solution sur l'adsorbant. Dès que la ouate protégeant l'alumine émerge on ajoute 450 ml de tétrachlorure de carbone[53] dans le flacon A. Lorsque 250 ml d'effluent ont été recueillis au bas de la colonne, on remplit le réservoir B avec 750 ml de dichlorométhane[53]. Pour l'analyse du résidu T, il est inutile d'ajouter un autre éluant. Pour le résidu N, on poursuit l'élution avec 250 ml de chloroforme[53] pur, puis avec 150 ml d'éthanol absolu. Le débit varie suivant l'éluant de 1 à 4 ml/min. et peut être modifié au moyen du robinet en téflon R_1 [62]. On évapore le solvant des différentes fractions comme indiqué à la page 56, gratte le fond des erlenmeyers avec une fine spatule et laisse reposer une nuit.

Des exemples de séparation par chromatographie à gradient de pouvoir éluant sont donnés dans les tableaux XI et XII; le graphique de la page 65 montre un exemple de chromatogramme.

59) A.Germano, Recherche dans le domaine des polychlorocyclohexanes, Thèse, Lausanne 1953, p.65.

60) Voir page 59.

61) Voir page 60.

62) Fourni par la maison Kontes Glass Co,Vineland New Jersey, USA.

TABLEAU XI

Chromatographie du résidu N de la réaction No 2[55)]

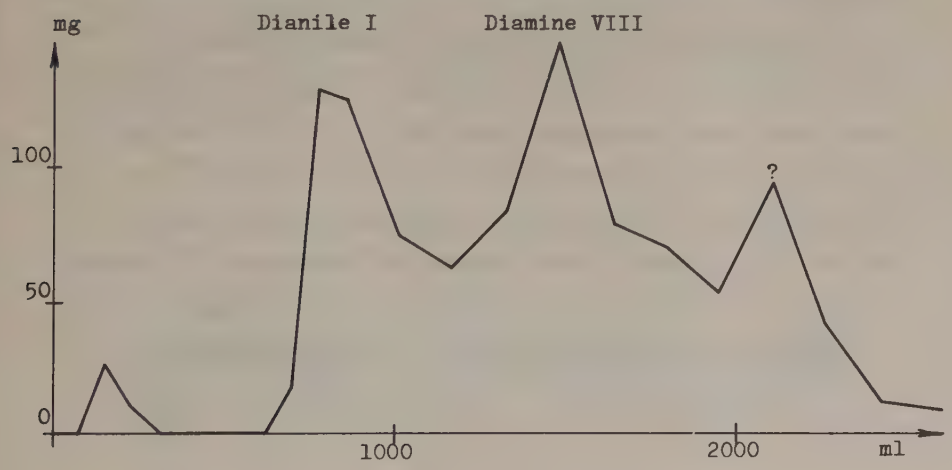
Fraction No	Eluant	Résidu			
		mg	F.	F. après 2 recrist.	Nature
1-2	CCl_4	64		45-65°	huile incolore
3-5	"	6			
6-10	CCl_4+ CH_2Cl_2	13			
11	"	8			dianile I
12	"	33			"
13	"	45	53-65°	72,5-74°5	"
14-21	"	245			"
22-29	"	332			huile brune
30-35	CH_2Cl_2	142			"
36-41	$CHCl_3$	141			"
42	EtOH	93	92-96°	97-98°	dialc. IX
43	"	145			"
44-47	"	49			huile brune

TABLEAU XII

Chromatographie du résidu T de la réaction No 5[55)]

Fraction No	Eluant	Résidu		
		mg	F.après 2 recr.	Nature
1-3	CCl_4	38		huile incolore
4-8	"	5		
9-11	CCl_4+CH_2Cl_2	274		dianile I n=6
12	"	94	82-85	" "
13-15	"	210		" "
16-17	"	159		diamine VIII n=6
18	"	82	93-97	" "
19-25	"	488		" "
26-33	"	293		huile brune
34-37	$CHCl_3$	27		" "

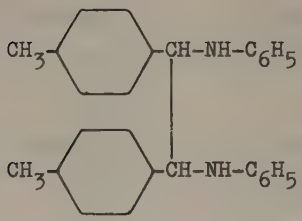
Chromatogramme du résidu T de la réaction No 5[55)]



B. ACTION DU SODIUM SUR LES DIANILES DES POLYMETHYLENE-4,4' DIBENZALDEHYDES (III)

Réaction modèle :

Dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (XII)



PM : 392,52

Pour obtenir les composés XII, on traite par un excès de sodium la N-(p-méthylbenzylidène) aniline (XI)[29] dans les conditions utilisées précédemment pour la préparation du dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (VI) (voir page 44).

On obtient ainsi une solution éthérée des deux diastéréoisomères de XII. Cette solution est agitée énergiquement avec trois portions de 60 ml HCl 2 N, ce qui fait précipiter 7,20 g (rendement 56 %) de monochlorhydrate[48] du composé d,l-XII. On ajoute à ce chlorhydrate 100 ml NaOH 2 N et 100 ml de benzène, agite avec un "Vibro-Mischer"[46], sèche l'extrait benzénique sur du sulfate de sodium, évapore le solvant et recristallise dans 30 ml d'éthanol absolu. On

obtient ainsi le d,l-dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (d,l-XII) (F. 114-117°) avec un rendement de 19 %. Après dix recristallisations le produit fond entre 121,5 et 123°.

Analyse :

3,100 mg de substance ont donné 9,741 mg CO_2 et 1,972 mg H_2O

	% C	% H
Calculé	85,67	7,19
Trouvé	85,75	7,12

Après séparation du composé d,l-XII, la solution éthérée est lavée successivement avec Na_2CO_3 2 N et de l'eau, puis séchée sur du sulfate de sodium. L'évaporation du solvant donne un rendement de 45 % en composé méso-XII brut que l'on purifie sous forme de complexe avec la diméthylformamide. Dans ce but, on dissout à chaud méso-XII dans le double de son poids de diméthylformamide, laisse cristalliser une nuit à la glacière et essore le complexe avant de le décomposer par chauffage à 100° sous 15 mm Hg pendant 12 heures. Le méso-dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (méso-XII) ainsi régénéré[63] est recristallisé dans de l'éthanol absolu, il fond après une recristallisation entre 105 et 109° et après douze entre 128 et 131°.

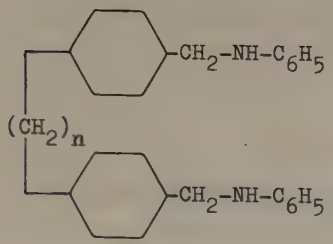
63) La purification aurait certainement été meilleure, si la régénération avait été effectuée comme indiqué à la page 46 pour le méso-dianilino-1,2 bis(m-méthoxyphényl)-1,2 éthane (méso-IV).

Analyse :

3,132 mg de substance ont donné 9,847 mg CO_2 et 2,002 mg H_2O

	% C	% H
Calculé	85,67	7,19
Trouvé	85,80	7,15

Polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamines) (XIV)



PM : 364,42 + n 14,03

A 0,0013 mole de dianile de polyméthylène-4,4' dibenzaldéhyde (III) (voir page 29), finement pulvérisé et placé dans une ampoule à hydrogéner, on ajoute 0,1 g d'oxyde de platine et 20 ml d'acétate d'éthyle, puis hydrogène sous pression et température ordinaires en agitant énergiquement. Lorsque l'hydrogénation est terminée (consommation de la quantité théorique d'hydrogène en 10 à 20 heures, suivant les cas), on filtre à chaud, évapore le solvant et recristallise dans l'éthanol absolu.

Les points de fusion et les rendements sont indiqués dans le tableau XIII et les résultats des analyses dans le tableau XIV.

TABLEAU XIII

n	Rdt après une recristallisation	F.	F. produit pur
6	55 %	81-88°	88,5-89,5°
8	53 %	82-84°	85,5-86,5°
9	54 %	62-68°	73-75°

TABLEAU XIV

Analyses des polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamines) (XIV)

n	Formule brute	PM	mg substance analysés	ont donné		calculé		trouvé	
				mg CO_2	mg H_2O	% C	% H	% C	% H
6	$C_{32}H_{36}N_2$	448,62	3,075	9,648	2,232	85,67	8,09	85,62	8,12
8	$C_{34}H_{40}N_2$	476,68	3,281	10,305	2,512	85,66	8,46	85,71	8,57
9	$C_{35}H_{42}N_2$	490,70	3,143	9,878	2,444	85,66	8,63	85,77	8,70

Réaction de cyclisation

L'appareillage est le même que celui que nous avons utilisé dans la première partie de notre travail (voir page 58).

Mode opératoire

Préparation de la solution de dianile III : Suivant les cas, nous avons utilisé du toluène, de l'éther n-butylique ou de l'éther éthylique[64] que nous avons séchés sur sodium puis distillés. Lorsque nous avons employé le toluène, nous avons dissous le dianile III dans 500 ml de ce solvant. Dans le cas de l'éther n-butylique, nous avons dissous le dianile III n=8 dans un mélange de 182 ml de benzène et 318 ml d'éther n-butylique. Enfin, lorsque nous avons utilisé l'éther éthylique, nous avons dû prendre 1750 ml de solvant pour dissoudre entièrement le dianile III n=6 ; la capacité du ballon n'étant que de 2 1/2 litres, nous avons alors dû distiller par le dispositif de Hickmann 500 ml de solvant après l'introduction d'un volume égal de solution.

Après avoir placé dans le ballon à réaction 4,1 g (0,18 équiv.) de sodium et 1500 ml de solvant, on balaie l'appareil pendant une nuit par un courant d'azote purifié[47] jusqu'à élimination complète de l'oxygène. On porte ensuite à ébullition et agite très énergiquement[56] de façon à maintenir le sodium en émulsion.

64) Dans ce cas, le sodium a été dispersé par la méthode décrite à la page 44.

On introduit alors dans le réservoir du dispositif à haute dilution une solution filtrée de 0,009 mole de dianile de polyméthylène-4,4' dibenzaldéhyde (III) et règle le débit de telle sorte que toute la solution de dianile s'écoule en l'espace de 12 à 16 heures. Le dianile introduit, on chauffe à reflux encore une heure, puis distille 700 ml de solvant par le dispositif de Hickmann. Après refroidissement, on ajoute prudemment 13 ml d'acide acétique glacial dissous dans 50 ml de solvant, puis, après destruction de tout le sodium, 250 ml NaOH 1 N. L'agitation et le courant d'azote sont maintenus pendant toutes ces opérations.

Après élimination de la phase aqueuse, la phase organique a été divisée en deux fractions inégales : 1) l'une, représentant les 3/4 de la solution, a été soumise à une analyse chimique selon les indications données par Magnenat dans sa thèse[4]; 2) l'autre, soit 1/4 de la solution, a été lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite au-dessous de 50° C; nous avons ainsi obtenu un résidu (résidu T') que nous avons soumis à une chromatographie par gradient de pouvoir éluant.

Séparation chimique des produits de la réaction

La partie de la solution destinée à l'analyse chimique est d'abord agitée[57] à deux reprises avec 100 ml HCl 2 N durant 20 minutes. Le chlorhydrate de la polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamine) (XIV) précipite; le dianile III est hydrolysé en aniline, qui passe dans la solution chlorhydrique, et en polyméthylène-4,4' dibenzaldéhyde (XIII), qui reste dans le solvant organique. On agite ensuite la phase

organique filtrée avec Na_2CO_3 2 N, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore sous pression réduite sans dépasser 50° C; le résidu obtenu (résidu N') a été examiné comme indiqué ci-dessous (voir page 74).

1. La polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamine) (XIV) est libérée de son chlorhydrate de la façon suivante : on traite celui-ci par 100 ml NaOH 2 N et 100 ml de benzène, agite le mélange au moyen d'un "Vibro-Mischer"[46] pendant une vingtaine de minutes, sèche la couche benzénique sur sulfate de sodium, évapore le solvant, dissout le résidu dans l'éthanol absolu à 50° C et décante à chaud pour séparer les impuretés huileuses insolubles dans l'alcool. On laisse refroidir et amorce la cristallisation en frottant les parois du récipient à l'aide d'une fine spatule. Après une nouvelle recristallisation dans l'éthanol absolu, le produit est suffisamment pur pour l'épreuve du mélange, mais toujours coloré en jaune. Il n'a pas été possible d'éliminer cette coloration par plusieurs recristallisations ni par un chauffage en présence de noir animal.

Nous avons obtenu un produit incolore par chromatographie sur charbon activé. Nous avons dissous 2,00 g de diamine XIV jaune dans 25 ml d'acétate d'éthyle, versé cette solution dans un tube à chromatographier rempli d'un mélange à volumes égaux de charbon activé[65] et de "celite 545"[66] (diamètre 1 cm, longueur 16 cm) et élué avec 65 ml

65) Charbon activé sec pour analyse, de la maison E.Merk, Darmstadt, Allemagne.

66) Johns Manville, New York 16.

d'acétate d'éthyle. Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'éthanol, nous avons obtenu 1,74 g de produit incolore.

2. L'aniline qui se trouve dans la solution chlorhydrique est caractérisée sous forme de tribromo-2,4,6 aniline. A cet effet on ajoute de l'eau de brome à l'extrait chlorhydrique jusqu'à persistance de la coloration jaune, agite encore une dizaine de minutes pour coaguler la tribromaniline, filtre, sèche et recristallise dans l'éthanol à 95 %.

3. Le résidu neutre N' est traité différemment suivant les cas.

n=6 : On ajoute à N' 10 ml d'éther n-butylique : le composé cyclique IV précipite immédiatement; il fond en se décomposant entre 176 et 178° sous le microscope à platine chauffante. Après une recristallisation dans l'iso-propanol (16 ml pour 100 mg de composé cyclique), il se décompose toujours à la même température sous le microscope et fond entre 191 et 192° sur le bloc Maquenne.

n=8 : Le résidu N' contient beaucoup d'octométhylène-4,4' dibenzaldéhyde (XIII) et peu de composé cyclique IV. On dissout N' dans 20 ml d'éther n-butylique et l'abandonne une nuit à la glacière : le dialdéhyde XIII cristallise; on filtre et le recristallise dans le cyclohexane. On réunit les filtrats butylique et cyclohexanique, évapore à sec et chromatographie le résidu selon la méthode indiquée à la page 75 pour isoler le composé cyclique. Les résidus des fractions No 13 à 16 (voir tableau XIX, page 78) sont repris

chacun par 1 ml d'éther n-butylique, puis les quatre solutions sont réunies et abandonnées pendant 15 jours à la glacière : on obtient ainsi 22 mg de composé cyclique cristallisé fondant sur le bloc Maquenne entre 174 et 176°. Après une recristallisation dans 3 ml d'iso-propanol, le composé cyclique fond entre 175 et 176°.

n=9 : N' est traité par 5 ml d'éther n-butylique : une partie du composé cyclique IV cristallise après une semaine à la glacière; on essore (F. sous le microscope : 150 - 183°) et recristallise dans l'iso-propanol (23 ml pour 100 mg de cycle) : le produit fond entre 182 et 185° sous le microscope et entre 187 et 188° sur le bloc Maquenne. On évapore le filtrat butylique obtenu plus haut sous pression réduite et chromatographie le résidu pour récupérer la totalité du composé cyclique formé.

Séparation des produits de réaction par chromatographie à gradient de pouvoir éluant

Appareillage.

L'appareillage est le même que celui décrit à la page 61. Toutefois, le tube à chromatographier C a été remplacé par un plus petit (longueur 15 cm, diamètre 1,5 cm), qui a été rempli d'environ 25 g d'alumine[52].

Mode opératoire.

Résidu T' : On dissout environ 1 g de résidu T' dans 25 ml de tétrachlorure de carbone[53], verse immédiatement cette

solution sur l'adsorbant, puis élue avec 300 ml du même solvant. On place ensuite une nouvelle portion de 250 ml de tétrachlorure de carbone[53] dans le flacon A et y fait arriver 750 ml de benzène[53] par le réservoir B. Lorsque B est vide, on le remplit avec 750 ml de dichlorométhane[53] qui se mélangeront progressivement aux 250 ml de benzène presque pur restant dans le flacon A.

Le tableau XV donne un exemple de séparation des produits de la réaction No 15[67].

Résidu N' : Pour cette série de chromatographies, nous avons utilisé une pipette D de 25 ml. On dissout environ 1 g de résidu N' dans 50 ml de tétrachlorure de carbone[53], verse immédiatement cette solution sur l'adsorbant et élue avec 250 ml du même solvant. On place ensuite 150 ml de tétrachlorure de carbone[53] dans le flacon A et y fait arriver 150 ml de dichlorométhane[53] par le réservoir B[68].

Le tableau XVI donne un exemple de séparation des produits de la réaction No 14[67].

67) Voir tableau II, page 33.

68) Dans le cas de la réaction No 13[67] nous avons poursuivi l'élution avec 150 ml d'éthanol absolu. Nous avons ainsi obtenu l'octométhylène-4,4' bis(phénylméthanol) (XV n=8) que nous avons recristallisé dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane. Sous le microscope à platine chauffante, les cristaux de XV n=8 ainsi purifiés se transforment en aiguilles à 104° qui fondent entre 111 et 120° C.

TABLEAU XV

Chromatographie du résidu T' de la réaction No 15[67)]

Fraction No	Eluant	ml	Résidu		
			mg	F.	Nature
1	CCl_4	39	10	110-120°	Cycle IV n=9
2	"	39	10	60-140°	"
3	"	39	19	60-130°	"
4	"	39	25	50-140°a)	"
5	"	39	17	50-140°a)	"
6	"	39	7	60-155°	"
7-8	CCl_4+ PhH	78	9		
9-13	" "	195	65		Diamine XIV
14	" "	39	25	65-72°	"
15-28	" "	546	71		"
29-35	PhH +CH_2Cl_2	273	230		"
36	" "	39	60	69-73°	"
37-47	" "	429	225		"
48-53	CH_2Cl_2	234	3		

a) Sous le microscope à platine chauffante on observe des cristaux incorporés à une masse pâteuse; lorsque la température s'élève, ces cristaux croissent jusqu'à 120°, puis fondent lentement pour être complètement liquéfiés à 140° C.

TABLEAU XVI

Chromatographie du résidu N' de la réaction No 14[67)]

Fraction No	Eluant	ml	Résidu		
			mg	F.	Nature
1-5	CCl_4	125	48		huile
6-12	"	175	23		huile
13-14	CCl_4+CH_2Cl_2	50	5		huile
15	" "	25	24	50-165°a)	Cycle IV n=8
16	" "	25	21	140-155°	"
17-18	" "	50	30		"
19-21	" "	75	21		huile

a) Sous le microscope à platine chauffante on observe des cristaux incorporés à une masse pâteuse; lorsque la température s'élève, ces cristaux croissent jusqu'à 110°, puis fondent lentement pour être complètement liquéfiés à 165° C.

Composés cycliques IV

A froid, les composés cycliques que nous avons obtenus sont solubles dans le dioxanne, l'acétate d'éthyle[69] et l'allylamine, peu solubles dans le cyclohexane, la ligroïne, l'acétate d'amyle, le formiate d'éthyle[69] et le méthylal, très peu solubles dans l'éther éthylique et l'éthanol, recristallisables dans l'iso-propanol et l'éther n-butylique.

Pour la détermination du point de fusion, le microscope à platine chauffante ne convient pas, car les composés cycliques IV fondent alors sur 5 à 10° en se décomposant; on obtient de meilleurs résultats avec le bloc Maquenne. Après deux recristallisations le point de fusion est généralement satisfaisant et le produit peut être soumis à l'analyse élémentaire. Les résultats des analyses sont indiqués dans le tableau XVIII, les points de fusion, dans le tableau XVII.

Les poids moléculaires des composés cycliques ont été déterminés par distillation isotherme suivant Signer - Barger[70], avec l'allylamine comme solvant et l'azobenzène comme substance de référence; la précision est de l'ordre de 10 %, ce qui est très suffisant pour faire la différence entre le monomère et un dimère. Les résultats de ces déterminations ont été consignés dans le tableau XVII.

69) La solution se colore en brun.

70) R.Signer, Liebigs Ann.Chem. 478 246 (1930);
E.P.Clark, Ind.eng.Chemistry,Analyt.Ed.13 820 (1941).

TABLEAU XVII

Points de fusion et poids moléculaires des composés cycliques IV

n	F.* produit pur	mg cycle	dissous dans ml allylamine	mg azo-benzène	dissous dans ml allylamine	P.M. calculé	P.M. trouvé
6	191-192°	11,6	2,72	4,1	2,35	446,61	444
8	176-177°					474,66	
9	187-188°	10,6	2,25	4,4	2,14	488,69	417

*Déterminé à l'aide du bloc Maquenne.

TABLEAU XVIII

Analyses des composés cycliques IV

n	Formule brute	mg substance analysés	ont donné					calculé			trouvé		
			mg CO_2	mg H_2O	cm^3 N_2	à °C	sous mm Hg	% C	% H	% N	% C	% H	% N
6	$C_{32}H_{34}N_2$	3,086	9,737	2,131				86,05	7,67		86,11	7,73	
		3,802			0,217	21°	728			6,27			6,35
8	$C_{34}H_{38}N_2$	3,022	9,541	2,167				86,03	8,07		86,16	8,02	
		3,704			0,203	21°	728			5,90			6,10
9	$C_{35}H_{40}N_2$	2,998	9,438	2,178				86,02	8,25		85,91	8,13	
		3,575			0,193	23°	738			5,73			6,05

TABLE DES MATIERES

Introduction 4

PARTIE THEORIQUE

A) Action du sodium sur les dianiles des polyméthylène-dioxy-3,3' dibenzaldéhydes 8

Réaction modèle : Action du sodium sur la N-(m-méthoxy-benzylidène) aniline 8

Préparation des dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes 11

Polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes 12

Dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes 12

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamines) 13

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanols) . . . 13

Essais de cyclisation 14

Séparation chromatographique des produits de réaction 17

Discussion 20

B) Action du sodium sur les dianiles des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes 26

Réaction modèle : Action du sodium sur la N-(p-méthyl-benzylidène) aniline 26

Préparation des dianiles des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes 29

Polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamines) . . 30

Réaction de cyclisation 31

Séparation chromatographique des produits de réaction 36

Composés macrocycliques 39

PARTIE EXPERIMENTALE

A) Action du sodium sur les dianiles des polyméthylène-dioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I) 44

Réaction modèle : Dianilino-1,2 di-m-méthoxyphényl-1,2 éthane (VI) 44

Préparation des dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I) 47

Polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (VII) . . 47

Dianiles des polyméthylènedioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I) 50

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(N-phényl benzylamines) (VIII) 52

Polyméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanols) (IX). (par hydrogénation catalytique) 53

Pentaméthylènedioxy-3,3' bis(phénylméthanol) (IX). (par réaction de Cannizzaro sur alumine basique) 56

Action du sodium sur les dianiles des polyméthylène-dioxy-3,3' dibenzaldéhydes (I) 58

Mode opératoire 58

Séparation chimique des produits de réaction . . . 59

Séparation des produits de réaction par chromatographie à gradient de pouvoir éluant 61

B) Action du sodium sur les dianiles des polyméthylène-4,4' dibenzaldéhydes (III) 66

Réaction modèle : Dianilino-1,2 di-p-tolyl-1,2 éthane (XII) 66

Polyméthylène-4,4' bis(N-phényl benzylamines) (XIV) . 69

Réaction de cyclisation 71

Mode opératoire 72

Séparation chimique des produits de réaction . . . 72

Séparation des produits de réaction par chromatographie à gradient de pouvoir éluant 75

Composés cycliques IV 79